

# Oberflächenzustände in ferromagnetischen Materialien: Korrelations- und Temperatureffekte

## D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Dipl.-Phys. Wolf Müller  
geboren am 7. März 1970 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Professor Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Professor Thomas Buckhout, PhD

Gutachter:

1. PD Dr. Bernd Esser
2. PD Dr. Volker Eyert
3. Professor Dr. Wolfgang Nolting

eingereicht am: 15. Dezember 2004  
Tag der mündlichen Prüfung: 11. März 2005



## Abstract

This work is dedicated to the theoretical investigation of surface states in ferromagnetic semiconductors. After the introduction a exact solvable analytical model is presented. It figures out for given conditions if surface states exist, which spectral weight they have, and at which position in energy they can be found.

Thereafter the Kondo-Lattice-Model (KLM) is used to describe correlation and temperature effects. The description focuses initially to the sc-(100) model films in the sf-model. The resulting temperature dependent surface states both Stoner behavior and spin-mixing behavior dependent on the chosen hopping parameters and the position in the two dimensional Brillouin zone. With increasing temperature (up to  $T_C$ ) lifetime effects arise in the spectra.

In conclusion the KLM is extended to the multi-band situation (df-Model) in order to provide a description of the prototypes of magnetic semiconductor EuS and EuO. We succeed in describing the distinct temperature dependence of the unoccupied 5d-conduction band and the behavior of the surface states in EuS and EuO films realistically by a combination of a LDA band-structure calculation and the manybody theory. The exact limiting case of the KLM ( $T = 0$ ) -the magnetic polaron- allows a combination of a ab-initio band-structure calculation and manybody theory without double counting of any relevant interaction. The presented theory provides numerous results. In EuO and EuS can be found temperature dependent surface states. In case of EuS it's detection is much more complicated thus the surface state energies are located inside the energy range of the bulk band. The famous redshift in EuS and EuO and the thickness dependent film magnetization of EuS agree very well with the experimental results. A lot of correlation effects are present in the calculated unoccupied Europium 5d bands. With increasing temperature these effects become stronger.

## Keywords:

surface state, EuS, EuO, ferromagnetic Kondo-lattice model

## **Zusammenfassung**

Diese Arbeit beschäftigt sich mit theoretischen Untersuchung von Oberflächenzuständen in ferromagnetischen Halbleitern. Einleitend wird ein analytisches „tight-binding“-Modell zur Beschreibung der Oberflächenzustände. Es liefert Aussagen zur Existenz von Oberflächenzuständen, zu deren spektralen Gewicht und Position bezüglich der Energie.

Das Kondogitter-Modell wird verwendet, um Korrelations- und Temperatureffekte sowie Oberflächenzustände zu beschreiben. Dies erfolgt zunächst für sc-(100)-Modellfilme im Rahmen des sf-Modells. Die temperaturabhängigen der Oberflächenzustände zeigen abhängig vom Ort in der Brillouinzone sowie den „hopping“-Parametern in der Oberfläche sowohl Stoner-artiges als auch „spin-mixing“-Verhalten. Mit wachsender Temperatur werden Lebensdauereffekte in den Spektren sichtbar.

Das Kondogitter-Modell (KLM) wird auf die Mehrbandsituation zum df-Modell verallgemeinert, um eine Beschreibung der Prototypen für magnetische Halbleiter EuS und EuO zu erreichen. Durch die Kombination von LDA-Bandstrukturechnungen mit Vielteilchenrechnungen zum Multiband-KLM ist es gelungen, die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des unbesetzten 5d-Leitungsbandes und das Verhalten der Oberflächenzustände in EuS- und EuO-Filmen realistisch zu beschreiben. Der exakte Grenzfall des Kondogitter-Modells, das magnetischen Polaron ( $T = 0$ ), ermöglicht Kombination von ab-initio-Bandstrukturechnungen und der Vielteilchentheorie ohne das Auftreten von Doppelzählungen relevanter Wechselwirkungen. Sowohl in EuO als auch in EuS temperaturabhängige Oberflächenzustände beobachtet werden, die im Fall von EuS jedoch schwerer nachzuweisen sind, da sie im Energiebereich des Volumenbandes auftreten. Die für EuS und EuO berechneten Rotverschiebungen sowie die dickenabhängige Magnetisierung von EuS stimmen hervorragend mit experimentellen Befunden überein. Eine Vielzahl von Korrelationseffekten ist mit wachsender Temperatur in den Spektren der unbesetzten Europium-5d-Bänder zu beobachten.

### **Schlagwörter:**

Oberflächenzustand, EuS, EuO, ferromagnetisches Kondogitter-Modell








# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Analytische Beschreibung von Oberflächenzuständen</b>	<b>5</b>
2.1	Historie . . . . .	5
2.2	Hamiltonoperator eines halbumendlichen Kristalls . . . . .	5
2.3	Die halbumendliche Kette . . . . .	7
2.3.1	Greenfunktion der halbumendlich ausgedehnten Kette . . . . .	7
2.3.2	Verallgemeinerung und Defektmatrixmethode . . . . .	7
2.3.3	Existenz von Oberflächenzuständen . . . . .	9
2.3.4	Spektrales Gewicht der Oberflächenzustände . . . . .	13
2.3.5	Lokale Zustandsdichte . . . . .	14
2.4	Anwendung auf Oberflächen eines halbumendlichen Kristalls . . . . .	21
2.4.1	sc (100)-Oberfläche . . . . .	21
2.4.1.1	Veränderung des „hopping“ . . . . .	22
2.4.1.2	Spektraldichte . . . . .	23
2.4.2	fcc(100)-Oberfläche . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Modell</b>	<b>32</b>
3.1	Greensche Funktion und Spektraldichte . . . . .	32
3.1.1	Greensche Funktion . . . . .	32
3.1.2	Spektraldichte . . . . .	34
3.2	Modelle zur Beschreibung von Magnetismus . . . . .	35
3.2.1	Das Heisenberg-Modell . . . . .	36
3.2.2	Das Ising-Modell . . . . .	36
3.2.3	Das Hubbard-Modell . . . . .	37
3.2.4	Das Kondogitter-Modell . . . . .	38
3.3	Das sf-Modell . . . . .	38
3.3.1	Einige exakte Aussagen und Grenzfälle des sf-Modells . . . . .	40
3.3.1.1	Grenzfall des unendlich schmalen Bandes . . . . .	41
3.3.1.2	Grenzfall schwacher Kopplung . . . . .	42
3.3.1.3	Das magnetische Polaron . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Modellrechnungen für Filme</b>	<b>47</b>
4.1	sf-Modell für Filme . . . . .	47
4.1.1	Lösung des Vielteilchenproblems . . . . .	48

4.1.1.1	Elektronisches Teilsystem . . . . .	49
4.1.1.2	Magnetisches Teilsystem . . . . .	54
4.2	Numerische Resultate . . . . .	56
4.2.1	Elektronische Struktur von sc-(100)-Filmen . . . . .	57
4.2.1.1	Uniformes „hopping“ . . . . .	57
4.2.1.2	Modifiziertes „hopping“ . . . . .	60
4.2.2	Temperaturabhängige Oberflächenzustände . . . . .	68
4.2.3	20-Lagen Heisenbergfilm . . . . .	74
4.2.3.1	f-Spin-Korrelationsfunktionen . . . . .	74
4.2.3.2	Lagenabhängige Magnetisierung . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Realstrukturechnungen für EuS und Vergleich mit EuO</b>	<b>77</b>
5.1	Die Materialien . . . . .	77
5.2	Vom sf- zum df-Modell für Realstrukturen . . . . .	79
5.2.1	Verallgemeinerung des Modells . . . . .	79
5.2.2	Struktur der Rechnung . . . . .	81
5.3	Bandstrukturechnungen . . . . .	82
5.3.1	Einige Grundlagen der Dichtefunktional-Theorie . . . . .	82
5.3.2	Volumenbandstruktur . . . . .	86
5.3.3	Bandstruktur der 20-Lagen fcc-(100) EuS- und EuO-Filme . . . . .	92
5.4	Rechnungen zum magnetischen Teilsystem . . . . .	96
5.4.1	Festlegung der „single-ion“ Anisotropie $D_0$ . . . . .	96
5.4.2	Magnetisierung von EuS- und EuO-Filmen . . . . .	97
5.5	Resultate des df-Modells für EuS und EuO . . . . .	100
5.5.1	Ergebnisse für das Volumen . . . . .	100
5.5.1.1	5d-QDOS von EuS und EuO . . . . .	100
5.5.1.2	Quasiteilchenbandstruktur von EuS . . . . .	105
5.5.2	Resultate für 20-Lagen fcc-(100) Filme . . . . .	109
5.5.2.1	Oberflächenzustände in EuS . . . . .	109
5.5.2.2	Temperaturabhängige Spektren der 20-Lagen Filme . . . . .	111
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Analytische Rechnungen</b>	<b>123</b>
A.1	Dispersionsrelationen für verschiedene Oberflächengeometrien . . . . .	123
A.2	Analytische Darstellung der Greenfunktionen . . . . .	124
A.3	Berechnung der inversen Matrix zu <b>A</b> . . . . .	125
A.4	Berechnung der spektralen Gewichte . . . . .	125
A.5	Magnetisches Polaron im analytischen Modell . . . . .	127
<b>B</b>	<b>Zur Vielteilchentheorie</b>	<b>129</b>
B.1	Nützliche (Kommutator-)Relationen . . . . .	129
B.2	Spektrale Momente . . . . .	130
B.3	Beispiele für CTRL-Files für das TB-LMTO-ASA Programm . . . . .	132
B.4	Abbildungen im Detail . . . . .	134

B.4.1	20-Lagenfilm EuS: Dichteplot und Spektraldichte, QDOS . . . . .	134
B.4.2	20-Lagenfilm EuO: Dichteplot und Spektraldichte, QDOS . . . . .	142

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzipieller Aufbau eines MRAM [1]. Zum Lesen wird eine Spannung an der Wort-Leitung angelegt und kann bei entsprechender Magnetisierung des Bits (rot) an der zugehörigen Bitleitung ausgelesen werden. Beim Schreiben wird die Magnetisierungsrichtung der Bits durch Ströme durch die Wort-Leitung und die Bitleitung definiert. Die Stromrichtung in der Bit-Leitung bestimmt den Zustand der Bits ( blau: 0; rot: 1). . . . .	2
2.1	Diagramm der Oberflächenzustände als Funktion der Änderung des Bandschwerpunktes am 1. Atom $\tilde{h}_1 \in (-1.1, 1.1)$ und des „hopping“ zwischen dem 1. und den 2. Atom $\tilde{h}_2 \in (-3, 1)$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die reduzierten Energien eines Oberflächenzustands oberhalb des Volumenbandes, die gestrichelten die reduzierten Energien eines Oberflächenzustands unterhalb dieses. 4 Bereiche: <i>keine</i> (entweder  keine reellwertigen reduzierten Energien, oder  falsches asymptotisches Verhalten),  <i>akustische</i> ,  <i>optische</i> und  <i>akustische und optische</i> Oberflächenzustände. . . . .	12
2.2	Spektrales Gewicht der akustischen Oberflächenzustände $\alpha_1^{(1)}$ ( <b>oben</b> ) und der optischen Oberflächenzustände $\alpha_2^{(1)}$ ( <b>unten</b> ) jeweils am ersten Atom der linearen Kette in Abhängigkeit der Verschiebung des Bandschwerpunktes am ersten Atom $\tilde{h}_1$ und der Veränderung der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom $\tilde{h}_2$ . Die Höhe und Farbe geben den Wert des spektralen Gewichts an, die schwarzen Linien markieren die zugehörigen reduzierten Energien $t$ . . . . .	15
2.3	Lokale Zustandsdichte $\rho_n^0$ vom ersten bis zum fünften Atom und die eines inneren Atoms ( $n \rightarrow \infty$ ) der halbinendlichen linearen Kette in Abhängigkeit von der reduzierten Energie $t$ . . . . .	16
2.4	Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie für verschiedene Bandschwerpunktsverschiebungen $\tilde{h}_1$ . Die Kopplung zwischen allen Atomen bleibt erhalten. . . . .	17
2.5	Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom ( $\tilde{h}_2$ ). Der Bandschwerpunkt bleibt unverändert ( $\tilde{h}_1 \equiv 0$ ). . . . .	17

2.6	Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom. Der Bandschwerpunkt am ersten Atom ist konstant um das 0.8-fache der Gesamtbandweite zu höheren reduzierten Energien verschoben. . . . .	18
2.7	Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom. Der Bandschwerpunkt am ersten Atom ist konstant um das 1.2-fache der Gesamtbandweite zu höheren Energien verschoben. . . . .	19
2.8	Lagenabhängige lokale Zustandsdichte $n = 1, \dots, 6$ bei leicht verschobenem Bandschwerpunkt der ersten Lage ( $\tilde{h}_1 = 0.3$ ) und erhöhter Kopplung zwischen erster und zweiter Lage ( $\tilde{h}_2 = -0.8$ ). <b>Links:</b> Logarithmische Darstellung des spektralen Gewichts der Oberflächenzustände (akustisch: schwarz, optisch: grau). . . . .	20
2.9	Geometrie der sc (100)-Oberfläche, Lagenindex in griechischen und Indizes innerhalb einer Lage in lateinischen Buchstaben. . . . .	21
2.10	Spektraldichte der Oberflächenlage mit $\varepsilon_{\perp} = 1$ , $\varepsilon_{\parallel} = 0.5$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor $\mathbf{k}$ für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. . . . .	23
2.11	Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit $\varepsilon_{\perp} = 1$ , $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$ . . . . .	24
2.12	Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit $\varepsilon_{\parallel} = 1$ , $\varepsilon_{\perp} = 2.5$ . . . . .	25
2.13	Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$ , $\varepsilon_{\perp} = 1.8$ . . . . .	25
2.14	Spektrales Gewicht der Oberflächenzustände in der ersten Lage für drei verschiedene Werte des „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage $\varepsilon_{\perp} = 1, 1.41, 1.8$ in Abhängigkeit von der Modifikation des „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage $\varepsilon_{\parallel} \in (0, 2)$ und vom zweidimensionalen Wellenvektor $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Die hellgrün schattierte Fläche zeigt Oberflächenzustände mit einer Energie unterhalb des Bandes (akustisch) und die orange schattierte Fläche zeigt die oberhalb des Bandes (optisch). Die durchgezogenen Linien sind Höhenlinien bezüglich des spektralen Gewichts mit einem Abstand von 0.2. . . . .	27
2.15	Spektraldichte der fcc(100)-Oberflächenlage mit $\varepsilon_{\perp} = 1$ , $\varepsilon_{\parallel} = 1$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor $\mathbf{k}$ für die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. . . . .	28
2.16	Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit $\varepsilon_{\perp} = 1$ , $\varepsilon_{\parallel} = 2.5$ . . . . .	29
2.17	Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit $\varepsilon_{\perp} = 1.75$ , $\varepsilon_{\parallel} = 1$ . . . . .	29
2.18	Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit $\varepsilon_{\perp} = 1.75$ , $\varepsilon_{\parallel} = 2.5$ . . . . .	30
2.19	Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit $\varepsilon_{\perp} = 0.5$ , $\varepsilon_{\parallel} = 1.75$ . . . . .	31
3.1	Schematische Erklärung des sf-Modells in der „mean-field“-Näherung. . . .	40
3.2	Magnetisches Polaron: Prinzipdarstellung. . . . .	46
4.1	Lagenabhängige Spektraldichte des 100-Lagen sc-(100)-Films am $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone ( $J = 0$ , $\sigma = \uparrow, \downarrow$ für die Lagen: $\alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50$ ). . . . .	58

- 4.2 Spinabhängige Spektraldichte für die erste ( $\alpha = 1$ ) und die mittlere ( $\alpha = 25$ ) Lage eines 50-Lagen sc-(100)-Films am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (0,0)$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone für diverse sf-Austauschkonstanten:  $J = 0, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32$ . Der Majoritätsspinkanal  $\uparrow$  wurde rot und in positiver Richtung, der Minoritätskanal  $\downarrow$  blau und in negativer Richtung aufgetragen. . . . 59
- 4.3 Lagenabhängige Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte ( $J = 0$ ) für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 3, 4, 50$  eines 100-Lagenfilms am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone als Funktion der Energie in eV. Zwischen den verschiedenen Spalten wurde das „hopping“ innerhalb der ersten Lage um den Faktor  $\varepsilon_{\parallel} = 0.5, 0.8, 1.2, 1.5$  verändert, während das „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage unverändert blieb ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ) - schwarze Linie. Der gelbe Hintergrund zeigt die Ergebnisse für uniformes „hopping“ ( $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 1$ ). . . . 61
- 4.4 Resultate aus der analytischen Rechnung für die Oberfläche eines halbunendlichen Kristalls für die Parameter aus Abbildung 4.3. Der logarithmische Plot für  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$  zeigt das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände. . . . 62
- 4.5 Lagenabhängige Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte ( $J = 0$ ) für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 3, 4, 50$  eines 100-Lagenfilms am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone als Funktion der Energie in eV. Zwischen den verschiedenen Spalten wurde das „hopping“ zwischen der ersten und der zweiten Lage um den Faktor  $\varepsilon_{\perp} = 0.4, 0.7, 1.3, 2.5$  verändert, während das „hopping“ innerhalb der ersten Lage unverändert bleibt ( $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ) - schwarze Linie. Der gelbe Hintergrund zeigt wiederum die Ergebnisse für uniformes „hopping“ ( $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 1$ ). . . . . 63
- 4.6 Resultate aus der analytischen Rechnung für die Oberfläche eines halbunendlichen Kristalls für die Parameter aus Abbildung 4.5. Der logarithmische Plot für  $\varepsilon_{\perp} = 2.5$  zeigt das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände. . . . 64
- 4.7 Lagenabhängige Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte der Oberflächenlage eines 100-Lagenfilms für  $T = 0$  am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone für die sf-Austauschkonstanten  $J = 0.05, 0.1, 0.2$  als Funktion der Energie in eV. Die gestrichelten gelb gefüllten Kurven zeigen jeweils die Spektraldichte für uniformes „hopping“. Im grau hinterlegten Bereich der Spektren (bei niedrigeren Energien) wurden die Werte zur besseren Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert. **Links** ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ): Modifiziertes „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage  $\varepsilon_{\parallel} = 0.5, 0.75, 1.25, 1.5$ . **Rechts** ( $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ): Modifiziertes „hopping“ zwischen der Oberflächenlage und der nächsten Lage  $\varepsilon_{\perp} = 0.1, 0.7, 1.3, 2$ . . . . . 65
- 4.8 Dichteplots der Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 25$  eines 50-Lagenfilms als Funktion der Energie und des zweidimensionalen Wellenvektors  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Die sf-Austauschkonstante ist  $J = 0, 0.3$  und das „hopping“ innerhalb der ersten Lage um den Faktor  $\varepsilon_{\parallel} = 0.4, 1.6$  modifiziert. Das „hopping“ zwischen allen Lagen bleibt dabei unverändert. . . . . 67

4.9	Lokale Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte der ersten beiden Lagen und einer Lage im Volumen für die sf-Austauschkonstante $J = 0.3$ und für verändertes „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage ( $\varepsilon_{\parallel} = 0.4, 1.6$ ) berechnet mit dem analytischen Zugang aus Kapitel 2. Das „hopping“ zwischen allen Lagen bleibt unverändert ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ). . . . .	68
4.10	Lokale Spektraldichte der Oberflächen- und Mittellage eines 20-Lagen sc-(100)-Films $S_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\alpha}$ am $\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen $T = 0, 0.7, 0.9, 1$ in Einheiten der Curie-Temperatur, mit erhöhtem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage $\varepsilon_{\parallel} = 1.5, \varepsilon_{\perp} = 1$ . . . . .	69
4.11	Lokale Spektraldichte der Oberflächenlage eines 20-Lagen sc-(100)-Films $S_{\mathbf{k}\sigma}^{11}$ am $\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen $T = 0, 0.7, 0.9, 1$ in Einheiten der Curie-Temperatur mit reduziertem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage $\varepsilon_{\parallel} = 0.5, \varepsilon_{\perp} = 1$ . . . . .	71
4.12	Lokale Spektraldichte der Oberflächenlage eines 20-Lagen sc-(100)-Films $S_{\mathbf{k}\sigma}^{11}$ am $\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen $T = 0, 0.7, 0.9, 1$ in Einheiten der Curie-Temperatur mit erhöhtem „hopping“ zwischen der Oberflächen- und der nächsten Lage $\varepsilon_{\perp} = 2, \varepsilon_{\parallel} = 1$ . . . . .	72
4.13	Lokale Spektraldichte der Oberflächenlage $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen $T = 0, 0.4, 0.7, 0.9, 1$ in Einheiten der Curie-Temperatur mit erhöhtem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage $\varepsilon_{\parallel} = 1.5, \varepsilon_{\perp} = 1$ , der sf-Austausch ist $J = 0.2$ . . . . .	73
4.14	(a): Verschiedene f-Spin-Korrelationsfunktionen für die mittlere Lage ( $\alpha = 10$ oder 11) eines 20-Lagenfilms. (b): Lagen- und temperaturabhängige Magnetisierung $\langle S_{\alpha}^z \rangle$ eines 20-Lagen sc-(100)-Films für die Lagen $\alpha = 1, 2, \dots, 10$ . Die Magnetisierung steigt von der Oberflächenlage zum Zentrum des Films an. Das kleine (beige hinterlegte) Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur $T_C$ von der Filmdicke $n$ . ( $S = \frac{7}{2}, T = -0.1$ eV, $J_f = 0.01$ eV, $D_0 = 0.01J_f$ ; die Temperatur wird in eV/ $k_B$ angegeben.) <i>Beide Abbildungen sind aus [2] Seite 467 entnommen.</i> . . . . .	75
5.1	Elektronische Konfiguration von Europium als neutrales Gasatom. . . . .	77
5.2	Elektronische Konfiguration als neutrales Gasatom. . . . .	78
5.3	Kristallstruktur von Europiumsulfid (EuS), die größeren (roten) Europiumatome befinden sich an den Ecken, die kleineren (grünen) Schwefelatome dazwischen. Die Längen entsprechen den in der Bandstrukturechnung (Abschnitt 5.3) verwendeten Radien der Muffin-Tin-Sphären und der Gitterkonstanten: $r_{\text{Eu}} = 1.886 \text{ \AA} = 3.564 \text{ au}$ , $r_{\text{S}} = 1.576 \text{ \AA} = 2.978 \text{ au}$ und $a_{\text{EuS}} = 5.968 \text{ \AA} = 11.278 \text{ au}$ . . . . .	78
5.4	Schema der Rechnung. . . . .	81

- 5.5 **Links:** Erste (dünne Linien) und irreduzible (dicke Linien) Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters (fcc). Die Linien zwischen den Hochsymmetriepunkten der irreduziblen Brillouinzone, entlang derer die Ergebnisse unser Rechnungen (für die Spektraldichte) aufgetragen werden, sind **rot** markiert. Die Koordinaten der dargestellten Hochsymmetriepunkte sind:  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $X = (0,1,0)$ ,  $L = (0.5,0.5,0.5)$ ,  $W = (0.5,1,0)$ ,  $K = (0.75,0.75,0)$  und  $U = (0.25,1,0.25)$ .  
**Rechts:** Erste (dünne Linien) und irreduzible (rot umrandet) Brillouinzone der fcc-(100)-Oberfläche mit den Hochsymmetriepunkten:  $\bar{\Gamma} = (0,0)$ ,  $\bar{X} = (0.5,0.5)$  und  $\bar{M} = (1,0)$ . . . . . 87
- 5.6 Spinabhängige (grün: Spin- $\uparrow$ ; rot: Spin- $\downarrow$ ) Bandstruktur von Volumen EuS berechnet mit einer TB-LMTO-Methode, wobei die 4f-Niveaus als Corezustände behandelt wurden. Der Energienullpunkt fällt mit der Fermi-Energie zusammen. Die Breite der Bänder in der Darstellung ist mit ihrem 5d-Charakter skaliert. . . . . 88
- 5.7 Orbitaler Charakter der spinabhängigen (durchgezogen  $\uparrow$ , gestrichelt  $\downarrow$ ) Zustandsdichte zu der TB-LMTO-Bandstruktur aus Abbildung 5.6 als Funktion der Energie. . . . . 89
- 5.8 Spinabhängige 5d-Bandstruktur von **EuS** als Volumenmaterial als Funktion der Energie (berechnet im Rahmen von TB-LMTO, nach Reduktion des Basissatzes auf die 5d-Zustände), - - - Spin- $\uparrow$ , — Spin- $\downarrow$ . . . . . 89
- 5.9 Orbitaler Charakter der zu Abbildung 5.8 gehörigen spinabhängigen 5d-Zustandsdichte von **EuS** als Funktion der Energie. . . . . 90
- 5.10 Spinabhängige 5d-Zustandsdichte von **EuS (oben)** und **EuO (unten)** (berechnet mit TB-LMTO) als Funktion der Energie. Die Zahlen geben in eV die energetische Position der Bandkanten sowie des Bandschwerpunktes an. Die Fermi-Energie liegt unterhalb des leeren 5d-Bandes. . . . . 91
- 5.11 Superzelle für Berechnung der Bandstruktur eines 20-Lagen fcc-(100) EuS-Films. Rote Kugeln: Eu; grüne S; hellblaue: leer. . . . . 92
- 5.12 Auf die zweidimensionale Brillouinzone (mit 0.96 skalierte) projizierte 5d-Spin- $\uparrow$ -Volumen-Bandstruktur ( $T = 0$  K) (**schwarz**) und Bandstruktur des 20-Lagen **EuS**-(100)-Films **rot** für  $T = 0$  K. Der Energienullpunkt ist zufällig gewählt, die Bänder sind unbesetzt. - - -  $\mathbf{k} = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}) = \frac{2}{3}(\bar{\Gamma} - \bar{X})$ ; - - -  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \bar{X}, \bar{M}$ . Entlang der gestrichelten Linien wird das Spektrum im Abschnitt 5.5.2 genauer untersucht. . . . . 93
- 5.13 Wie in Abbildung 5.12, jedoch für **EuO**. Die EuO-Volumenbandstruktur wurde mit 0.97 skaliert. . . . . 95
- 5.14 4f-Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Werte der „single-ion“ Anisotropie  $D_0/J_1$ . Die vertikale gestrichelte Linie markiert den experimentellen Wert der Curie-Temperatur ( $T_C = 16.57$  eV). 97



5.15	Lagenabhängige Magnetisierung von EuS-(100) (oben) und EuO-(100) (unten) Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur für Filme mit verschiedener Dicke mit $n$ Monolagen. — Oberflächenlage, — Mittellage und — Lagen dazwischen. — in der $S^z/S = 0$ -Ebene: Curie-Temperatur als Funktion der Filmdicke $T_C(n)$ . . . . .	98
5.16	Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Filmdicke (Zahl der EuS-Monolagen). Die experimentellen Daten (schwarz) sind der Arbeit [3] entnommen, die Resultate unserer Rechnung (siehe Abbildung 5.15 oben) sind blau —○— eingezeichnet. $T_C^{\text{Volumen}} = 16.57$ K (Tabelle 5.1). . . . .	99
5.17	Das gleiche wie in Abbildung 5.10, jedoch zusätzlich die $T = 0$ -Resultate unserer kombinierten Vielteilchen / „first-principles“-Theorie. Letztere wurde für jeweils zwei verschiedene Werte der df-Austauschkopplung $J$ (siehe Gl. (5.22a)): — $J$ (Bandkante), - - - $J$ (Schwerpunkt) für <b>EuS</b> (oben) und <b>EuO</b> (unten). Die zwei Spektren wurden jeweils starr so verschoben, dass das Spin-↑-Spektrum mit der LDA-Kurve zusammenfällt. . . . .	101
5.18	Quasiteilchenzustandsdichte der Eu-5d-Bänder von <b>EuS</b> als Volumenmaterial für verschiedene Temperaturen. Schwarz: Spin-↑, rot: Spin-↓, <b>dicke schwarze Linie</b> für $T = T_C$ . Die äußersten Kurven gehören zu $T = 0$ ( $\langle S^z \rangle / S = 1$ ). Sie nähern sich einander mit wachsender Temperatur an. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Temperaturverschiebung der unteren Spin-↑ Bandkante (hier 0.17 eV), die als „redshift“ bezeichnet wird. df-Austausch: $J = 0.11$ eV. . . . .	102
5.19	Wie in Abbildung 5.18, jedoch für df-Austausch: $J = 0.23$ eV. . . . .	103
5.20	Wie in Abbildung 5.18, jedoch für <b>EuO</b> und df-Austausch: $J = 0.16$ eV. . . . .	103
5.21	Wie in Abbildung 5.18, jedoch für <b>EuO</b> und df-Austausch: $J = 0.29$ eV. . . . .	104
5.22	Spinabhängige Quasiteilchenbandstruktur der Eu-5d-Bänder von Volumen- <b>EuS</b> für diverse 4f-Magnetisierungen $\langle S^z \rangle / S$ . df-Austausch: $J = 0.11$ eV. . . . .	106
5.23	Wie in Abbildung 5.22, jedoch für df-Austausch: $J = 0.23$ eV. . . . .	107
5.24	Spinabhängige Spektraldichte der Eu-5d-Zustände von Volumen- <b>EuS</b> als Funktion der Energie für gleichen 4f-Magnetisierungen, wie in Abbildung 5.23 an den Punkten $\mathbf{k} = \Gamma, W, L, X$ . — Spin-↑, — Spin-↓, — $T = T_C$ ( $\langle S^z \rangle = 0$ ). df-Austausch: $J = 0.23$ eV. . . . .	108
5.25	Spektraldichte ( $T = 0, \sigma = \uparrow, J = 0.23$ eV) als Funktion der Energie für $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$ (blau gestrichelte Linie in Abbildung 5.12) für die Lagen $\alpha = 1, 2, 3, 10$ eines 20-Lagen EuS-(100)-Films. Die linke Abbildung zeigt das spektrale Gewicht des Zustands in der hellblauen Spalte auf einer logarithmischen Skala für die Oberflächenlage und die zwei nächsten Lagen. $\alpha = 1$ bezeichnet die Oberflächenlage, $\alpha = 10$ die Mittellage. . . . .	110
5.26	Dichteplot der spinabhängigen Quasiteilchenspektraldichte der Eu-5d-Bänder der ersten ( $\alpha = 1$ , obere Reihe) und der mittleren ( $\alpha = 10$ , untere Reihe) Lage eines 20-Lagen fcc-(100)- <b>EuS</b> -Films für die Temperaturen $T = 0, 0.88T_C, T_C$ (entsprechend $S_{10}^z/S = 1, 0.5, 0$ ). df-Austausch: $J = 0.23$ eV; $T_C$ (20-Lagen EuS-Film) = 16.28 K. (Vergrößerte Darstellungen sind im Anhang Abbildung B.2, B.3, B.4 zu finden.) . . . . .	112

5.27	Dichteplot der spinabhängigen Quasiteilchenspektraldichte der Eu-5d-Bänder der ersten ( $\alpha = 1$ , obere Reihe) und der mittleren ( $\alpha = 10$ , untere Reihe) Lage eines 20-Lagen fcc-(100)- <b>EuO</b> -Films für die Temperaturen $T = 0, 0.89T_C, T_C$ (entsprechend $S_{10}^z/S = 1, 0.5, 0$ ). df-Austausch: $J = 0.29$ eV; $T_C$ (20-Lagen EuO-Film) = 66.2 K. (Vergrößerte Darstellungen sind im Anhang Abbildung B.10, B.11, B.12 zu finden.)	113
5.28	Tabellarische Darstellung der lagen- ( $\alpha = 1, 2, 3, 10$ ) und spinabhängigen ( $\uparrow$ ( $\downarrow$ ) nach oben (unten)) Spektraldichte an den Punkten $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma}), \bar{X}, \bar{M}$ sowie der lokalen Quasiteilchenzustandsdichte für drei Temperaturen ( $T/T_C = 0, 0.88, 1$ ) des 20-Lagen <b>EuS</b> -Films in Abhängigkeit von der Energie. Vergrößerungen der einzelnen Spalten sind im Anhang in den Abbildungen B.5-B.9 zu finden.	115
5.29	Tabellarische Darstellung der lagen- ( $\alpha = 1, 2, 3, 10$ ) und spinabhängigen ( $\uparrow$ ( $\downarrow$ ) nach oben (unten)) Spektraldichte an den Punkten $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma}), \bar{X}, \bar{M}$ sowie der lokalen Quasiteilchenzustandsdichte für drei Temperaturen ( $T/T_C = 0, 0.89, 1$ ) des 20-Lagen <b>EuO</b> -Films in Abhängigkeit von der Energie. Vergrößerungen der einzelnen Spalten sind im Anhang in den Abbildungen B.13-B.17 zu finden.	116
5.30	Quasiteilchenspektraldichte des 20-Lagen EuS (100)-Films bei $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$ als Funktion der Energie, für drei Temperaturen ( $T = 0, 0.88T_C, T_C$ ) Der gefüllte Bereich entspricht der Mittellage ( $\alpha = 10$ ), die fette schwarze Linie der Oberflächenlage ( $\alpha = 1$ ), Spin- $\uparrow$ ( $\downarrow$ ) ist nach oben (unten) gezeichnet. Die gestrichelten Linien geben die Position der betrachteten Oberflächenzustände an.	117
B.1	Ausschnitt aus einem CTRL-File zur Berechnung der Bandstruktur von EuS als Volumenmaterial, die orange hinterlegten Symmetrielinien entsprechen den rot markierten in Abbildung 5.5.	133
B.2	Größere Darstellung von $T = 0$ in Abbildung 5.26.	134
B.3	Größere Darstellung von $T = 0.88T_C$ in Abbildung 5.26.	135
B.4	Größere Darstellung von $T = T_C$ in Abbildung 5.26, beide Spinrichtungen liefern ein identisches Resultat.	136
B.5	Vergrößerte Darstellung der ersten Spalte $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$ von Abbildung 5.28.	137
B.6	Vergrößerte Darstellung der zweiten Spalte $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$ von Abbildung 5.28.	138
B.7	Vergrößerte Darstellung der dritten Spalte $\mathbf{k} = \bar{X}$ von Abbildung 5.28.	139
B.8	Vergrößerte Darstellung der vierten Spalte $\mathbf{k} = \bar{M}$ von Abbildung 5.28.	140
B.9	Vergrößerte Darstellung der LQDOS-Spalte von Abbildung 5.28.	141
B.10	Größere Darstellung von $T = 0$ in Abbildung 5.27.	142
B.11	Größere Darstellung von $T = 0.89T_C$ in Abbildung 5.27.	143
B.12	Größere Darstellung von $T = T_C$ in Abbildung 5.27, beide Spinrichtungen liefern identisches Resultat.	144
B.13	Vergrößerte Darstellung der ersten Spalte $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$ von Abbildung 5.29.	145
B.14	Vergrößerte Darstellung der zweiten Spalte $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$ von Abbildung 5.29.	146

B.15 Vergrößerte Darstellung der dritten Spalte $\mathbf{k} = \overline{\mathbf{X}}$ von Abbildung 5.29. . . .	147
B.16 Vergrößerte Darstellung der vierten Spalte $\mathbf{k} = \overline{\mathbf{M}}$ von Abbildung 5.29. . . .	148
B.17 Vergrößerte Darstellung der LQDOS-Spalte von Abbildung 5.29. . . . .	149

# Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifikation der Lösungen für $z$ . . . . .	11
5.1	Tabelle zu Eigenschaften und Parametern von EuS und EuO. . . . .	79
5.2	Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Temperatur für Volumen- EuS und -EuO. . . . .	102
5.3	Experimentelle und berechnete Werte für die „redshift“. . . . .	105

# Kapitel 1

## Einführung

„Gott erschuf den Festkörper – der Teufel die Oberfläche“

Wolfgang Pauli

Der Magnetismus als physikalisches Phänomen ist schon seit mehreren Tausenden von Jahren bekannt. So wurde die wohl erste bekannte Anwendung, der Kompass, bereits vor über 2000 Jahren in China erfunden.

Noch bis in das vergangene Jahrhundert umgab die Anziehung bzw. Abstoßung zweier Magnete eine geheimnisvolle Aura. Heutzutage sind in unserem täglichen Leben viele Magnete präsent, im Auto (bis zu 70), in Lautsprechern, in Motoren, bei der Realisierung des Transrapid, ... Beruhten letztere Beispiele vorwiegend auf makroskopischen magnetischen Strukturen, so geht die Entwicklung hin zu immer kleineren Bauteilen. Der Magnetismus bildet in unserer Zeit eine wichtige Basis für die heutige Informationstechnologie, Computertechnik und Medizin (z.B. Telefon, Magnetkarten, Festplatten, Magnetspinresonanz). Trotzdem ist das Phänomen des Magnetismus noch nicht vollständig verstanden.

Während die Elektronik, sowohl in der theoretischen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern, als auch in deren Anwendung ein sehr hohes Niveau erreicht hat, das uns ermöglicht, kleinste elektronische Schaltkreise, Chips und Prozessoren mit immer größerer Effizienz und Geschwindigkeit zu entwickeln, hinkt das Verständnis und auch die technologische Verwertung auf dem magnetischen Sektor etwas hinterher. Die meisten technischen Anwendungen von Halbleitern in der (Opto-) Elektronik basieren auf zwei Effekten: der Bewegung von geladenen Teilchen (Elektronen und Löcher) im Festkörperkristall und ihrer Wechselwirkung mit Licht. Der Ladungsträgerspin als Grundbaustein des Magnetismus spielt nur eine untergeordnete Rolle [4]. Die Spineigenschaften (vorwiegend die spontane Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien) wurden vor allem für die Realisierung von Speichermedien (Magnetband, Diskette, Festplatte, ...) verwendet.

Seit den letzten Jahren gibt es starke Bemühungen, die Gebiete, Elektronik und Magnetismus, und die Materialien, Halbleiter und ferromagnetische Halbleiter bzw. Metalle, miteinander zu verknüpfen, um die Vorzüge der bereits weit entwickelten Mikroelektronik mit denen der magnetischen (Speicher- und anderer) Technologien zu verbinden. Als ein Startpunkt kann die Entdeckung des *GMR* (Giant Magnetoresistive Effect, Riesenmagnetowiderstand) durch Grünberg und Fert im Jahre 1988 [5, 6, 7, 8, 9] angesehen werden. Das

enorme Potential dieser Entdeckung, eine große Änderung des elektrischen Widerstands durch sehr kleine Magnetfelder, wurde von IBM rasch entdeckt. Bereits 1997 wurden die ersten Festplatten entwickelt, deren Leseköpfe diese Technologie verwendeten und damit eine wesentlich höhere Datendichte ermöglichten.

Mittlerweile hat sich ein interessanter Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt, die *Spintronik* [10, 11], der Verbindung von magnetischen Materialien (mit Spins) und der Elektronik gewidmet. In der Spintronik spielt der Spin die entscheidende Rolle bei der Steuerung des elektronischen Transports, im Unterschied zur normalen Elektronik, wo der Spin nicht von Bedeutung ist. Ein sehr interessantes und gefragtes Ziel der Spintronikforschung ist der *MRAM* (Magnetic Random Access Memory, also magnetischer Speicher mit wahlfreiem Zugriff) [12, 13, 14] dar, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Anders als in herkömmlichen Speichern, wie DRAM, SRAM oder auch Flash, werden im

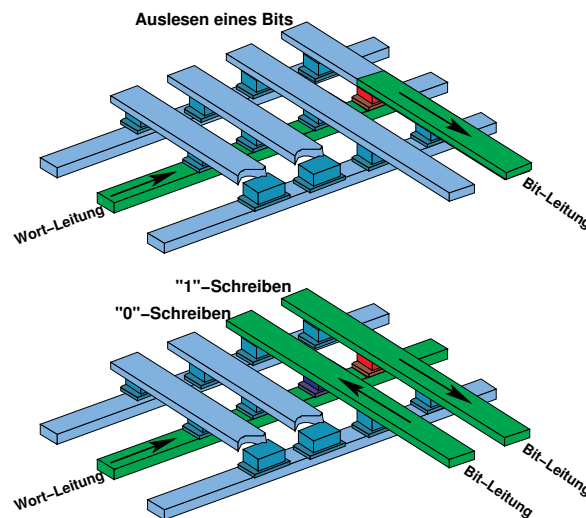


Abbildung 1.1: Prinzipieller Aufbau eines MRAM [1]. Zum Lesen wird eine Spannung an der Wort-Leitung angelegt und kann bei entsprechender Magnetisierung des Bits (rot) an der zugehörigen Bitleitung ausgelesen werden. Beim Schreiben wird die Magnetisierungsrichtung der Bits durch Ströme durch die Wort-Leitung und die Bitleitung definiert. Die Stromrichtung in der Bit-Leitung bestimmt den Zustand der Bits ( blau: 0; rot: 1).

MRAM die Daten als Bits nicht mit elektrischen Ladungselementen, sondern mit magnetischen Zuständen gespeichert. Es werden hierzu die Eigenschaften bestimmter Materialien ausgenutzt, deren elektrischer Widerstand stark von magnetischen Feldern abhängt. Folgende Effekte können verwendet werden:

- Anisotropic Magneto Resistance (AMR) / anisotroper Magnetowiderstand,
- Tunneling Magneto Resistance (TMR) / magnetischer Tunnelwiderstand,
- Giant Magneto Resistance (GMR) / gigantischer Magnetowiderstand.

Der anisotrope magnetoresistive Effekt (AMR) kommt in ferromagnetischen Materialien vor, deren spezifischer Widerstand anisotrop ist, also parallel zur Magnetisierung etwas größer als senkrecht dazu. Der Effekt wurde bereits 1857 durch Thomson entdeckt, konnte jedoch erst mehr als 100 Jahre später technisch verwendet werden. Mit dünnen Schichten

aus weichen Ferromagneten, in denen also die Magnetisierung leicht drehbar ist, können auf dem AMR basierende Sensoren realisiert werden.

Der Effekt des magnetischen Tunnelwiderstands (TMR) beruht auf dem spinabhängigen Transport in Tunnelkontakten, bestehend aus zwei durch eine dünne isolierende Barriere getrennte ferromagnetischen Elektroden. Der Effekt wurde schon 1975 von Jullière [15] erkannt, wenngleich der gemessene Magnetowiderstand relativ gering war. Ausgelöst durch die Entdeckung des GMR wurden ferromagnetische Tunnelkontakte wieder verstärkt untersucht. Mit verbesserter Technologie zur Herstellung magnetischer Schichtstrukturen werden heute TMR-Werte von 10% bis zu 70% [16, 17] erreicht.

MRAM ist in der Lage, die Vorteile der verschiedenen bekannten Speichertechnologien zu vereinen: kurze Zugriffszeiten, eine Vielzahl von Wiederbeschreibungszyklen, hohe Speicherdichte (DRAM) und nichtflüchtiger Betrieb (Flash) – der Speicherinhalt bleibt auch ohne Stromversorgung erhalten. Derzeit laufen intensive Forschungsaktivitäten, um diese Technologie zu entwickeln. Besonders interessant ist die Materialklasse der (verdünnten) magnetischen Halbleiter. Diese müssen eine hohe Curie-Temperatur besitzen, um einer technologischen Nutzung zugänglich zu sein. Ohno [18, 19] berichtet über Curie-Temperaturen von bis zu 110 K in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x=0.947$ ) als Schichtstruktur. Durch das „annealing“ (Ausheilen) des Mehrlagensystems können noch höhere  $T_C$  erreicht werden [20].

Viele experimentelle und theoretische Untersuchungen [21] werden angestellt, um das Wechselspiel zwischen ferromagnetischen und halbleitenden Eigenschaften zu beleuchten. Allgemein wird das *ferromagnetische Kondogitter-Modell*, das auch als *sf-* bzw. *df-Modell* oder im Bereich starker Kopplung als „*double-exchange*“-Modell bekannt ist, als guter Ausgangspunkt zur Beschreibung von Systemen lokaler Momente angesehen [21]. So kann der spektakuläre Metall-Isolator-Übergang in Eu-reichem EuO durch ein erweitertes Kondogittermodell simuliert werden [22, 23, 24]. Neben den erwähnten  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ - und  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ -Systemen werden vor allem die Europium-Chalkogenide EuO, EuS und EuTe in Filmstrukturen eingehend untersucht, da sie als Prototypen für Spintronik-Materialien angesehen werden können, wenngleich ihre Curie-Temperaturen zu gering für eine technische Anwendung sind. Sie werden auch als konzentrierte, zur Abgrenzung von den verdünnten, magnetische Halbleiter (EuO, EuS) bzw. Isolatoren (EuTe) genannt. Europiumsulfid (EuS) und Europiumoxid (EuO) gelten hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens als sehr gute Realisierungen des Heisenbergmodells und wurden ab den 60er und 70er Jahren als Volumenmaterialien bereits ausgiebig untersucht [25, 26, 27, 28, 29]. In diesen Materialien sorgen die streng lokalisierten 4f-Elektronen des Eu-Ions für das magnetische Moment, während die itineranten 5d- oder 6s- Elektronen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Ein spektakulärer Korrelationseffekt in EuS und EuO ist die Rotverschiebung („*redshift*“) [26, 30] der optischen Absorptionskante für 4f-5d-Übergänge, die bei einer Absenkung der Temperatur unter die Curie-Temperatur ( $T_C$ ) auftritt. Obwohl das Leitungsband leer ist, ist eine starke Temperaturabhängigkeit dieses Spektrums zu beobachten. Die Ursache hierfür ist die Interbandaustauschkopplung des angeregten 5d-Elektrons und der lokalisierten 4f-Momente, welche die Temperaturabhängigkeit der ferromagnetischen 4f-Zustände auf das unbesetzte Leitungsband überträgt. Jüngst wurden die gleichen Effekte für EuO-Filme mit Spin-aufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie [31, 32] überprüft. Schiller

und Nolting [33] sagen theoretisch einen magnetischen Oberflächenzustand voraus, der spekulieren lässt, dass die Temperaturabhängigkeit unterhalb von  $T_C$  zu einen Oberflächen-Isolator-Halbleiter-Übergang in EuO-Filmen führt, der von einem riesigen Magnetowiderstandseffekt begleitet wird. Auch das magnetische Verhalten von Filmen findet, wie die Dickenabhängigkeit der Curie-Temperatur in [3, 34, 35] und das damit verbundene „finite-size scaling“, als Konsequenz des Dimensionsübergangs [36], reges experimentelles Interesse. Generell führt die Existenz einer Oberfläche zu neuen interessanten physikalischen Phänomenen. Bei der fortschreitenden Miniaturisierung, auch in der Spintronik, wird das Verhalten von Grenz- und Oberflächen immer wichtiger.

Diese Dissertation versucht, einen Beitrag zum theoretischen Verständnis der Oberflächen der magnetischen Halbleiter EuS und EuO zu leisten. Insbesondere werden Eigenschaften und Bedingungen für die Existenz von Oberflächenzuständen untersucht. Oberflächenzustände fanden erste Erwähnung durch Tamm [37]. Der Begriff Oberflächenzustände beschreibt Zustände eines Festkörpers, die

- nahe der Oberfläche am stärksten sind,
- von der Oberfläche weg exponentiell abfallen und
- in einer Energielücke des Volumen(kristalls) liegen.

Wesentlich in dieser Arbeit ist die einheitliche Beschreibung von elektronischem und magnetischem Verhalten der halbleitenden Materialien (EuS und EuO) sowohl als Volumenmaterial und als auch als Film. Diese Beschreibung gelingt durch eine Zusammenführung einer Realstruktur-, „ab-initio“-Bandstrukturechnung für EuS und EuO mit einer vielteilchentheoretischen Auswertung. Beachtlich dabei ist, dass in dem vorgestellten Formalismus das „Doppelzählungsproblem“, d.h. die Zählung von Beiträgen der Coulomb-Wechselwirkung einmal in der LDA-Bandstrukturechnung und zum zweitenmal in dem Vielteilchenmodell, elegant vermieden wird.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Im Kapitel 2 wird ein analytisches Modell zur Beschreibung von Oberflächenzuständen für halbbeschränkte Kristalle entwickelt. Ausgehend von der halbbeschränkten Kette werden allgemeine Resultate abgeleitet. Im Kapitel 3 wird in aller Kürze der Greenfunktionsformalismus eingeführt und es wird ein Überblick über Modelle zur Beschreibung von kollektivem Magnetismus in Festkörpern gegeben. Für das von uns verwendete ferromagnetische Kondogitter-Modell, welches auch als sf- bzw. sd-Modell bezeichnet wird, werden einige exakte Relationen und Grenzfälle abgeleitet und erörtert. In dem darauffolgenden Kapitel 4 wird das sf-Modell auf sc (einfach kubische) (100)-Filme angewendet, und die numerischen Resultate werden mit denen der analytischen Rechnungen im Kapitel 2 verglichen. Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Kombination von Realstrukturechnungen mit der Vielteilchentheorie für die 5d-Bänder von EuS und EuO. Dazu erfolgt eine Erweiterung des Modells aus Kapitel 4 auf die Mehrbandsituation, „first-principles“-Rechnungen für EuS und EuO (Volumen und Filme) und Rechnungen zum magnetischen Teilsystem (System der lokalisierten 4f-Momente) werden angestrengt, welche als Grundlage für die temperaturabhängige Beschreibung durch unser vielteilchentheoretisches Modell dienen. Diese Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse im Kapitel 6 und gibt einen Ausblick über Möglichkeiten des dargestellten Zugangs und dessen mögliche Erweiterungen. Um das Lesen dieser Arbeit zu erleichtern, wurden längere Rechnungen zum analytischen Teil bzw. zur Vielteilchentheorie und auch eine Fülle von grafischen Abbildungen in den Anhang A bzw. B verlagert.



# Kapitel 2

## Analytische Beschreibung von Oberflächenzuständen

### 2.1 Historie

Im Jahre 1932 wurde durch Tamm erstmals die Existenz von speziellen Elektronenzuständen, später *Tamm-Zustände* genannt, lokalisiert nahe der Kristalloberfläche, erwähnt. Sein Artikel „Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen“ [37] ist der Startpunkt der Oberflächenwissenschaften („surface science“). In den Folgejahren fanden intensive theoretische Untersuchungen (Fowler [38], Sokolov [39], Maue [40] und Goodwin [41]) statt.

1939 erklärte Shockley [42], wie Oberflächenzustände aus atomaren Niveaus entstehen, wenn ein Kristall durch Verringerung der Gitterkonstante von unendlich auf einen endlichen Wert aufgebaut wird. Nach Shockley's Veröffentlichung unterscheidet man nunmehr im Allgemeinen in der Literatur zwischen *Shockley*- und *Tamm*-(Oberflächen-)Zuständen.

Shockley-Zustände erscheinen in Hybridisierungslücken des Bandes weit entfernt von den Bandkanten und erfordern ein Mehrbandmodell. Als Ursache für Tamm-Zustände sieht man ausschließlich die Veränderungen in der alleräußersten Kristallzelle an und sie liegen in der Nähe der Bandkanten. Der Vollständigkeit halber seien noch die Bildzustände („*image states*“) erwähnt, welche sich im Bildladungspotential, also hauptsächlich außerhalb des Kristalls befinden.

Eine gute Einführung in die Theorie der Oberflächenzustände wird im Übersichtsartikel von Davison und Levine [43] sowie im späteren Buch von Davison und Stręślicka [44] gegeben. In den folgenden Abschnitten, wollen wir ein analytisches Modell zur Beschreibung (Tamm-artiger) Oberflächenzustände entwickeln.

### 2.2 Hamiltonoperator eines halbunendlichen Kristalls

Der Hamiltonoperator eines idealen halbunendlichen Kristalls ist gegeben durch:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\infty} h_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (2.1)$$

wobei  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots$  die Lagenindizes sind und  $i, j$  den Ort innerhalb einer Lage bezeichnen. Der halbumendliche Kristall besitzt nur noch eine zweidimensionale Translationssymmetrie, folglich wenden wir eine zweidimensionale Fouriertransformation

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\infty} h_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \quad (2.2)$$

an, wobei  $\mathbf{k}$  ein zweidimensionaler Wellenvektor ist und

$$h_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} h_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (2.3)$$

$\mathbf{R}_i$  und  $\mathbf{R}_j$  sind zweidimensionale Gittervektoren. In unserer Rechnung beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die „tight-binding“-Näherung, d. h. es werden nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, und auf Oberflächen, bei denen der resultierende zweidimensionale wellenzahlabhängige Hamiltonoperator  $\mathbf{h}(\mathbf{k})$  tridiagonal wird. Das entspricht Oberflächen, für die die nächsten Nachbarn in der gleichen oder in der nächsten Lage (parallel zur Oberfläche) sind, wie z. B. sc(100), sc(110), sc(111), bcc(100), bcc(100), bcc(110), fcc(100) und fcc(111). Wenn wir gleiches „hopping“ (Hüpfen zwischen Gitterplätzen) zwischen nächsten Nachbarn annehmen, so ergeben sich die folgenden Dispersionsrelationen parallel und senkrecht bezüglich der Oberfläche:

$$\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) = \sum_j^{\mathbf{R}_{i\alpha}, \mathbf{R}_{j\beta} \text{ n.N.}; \alpha=\beta} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (2.4)$$

$$\gamma_{\perp}^{\pm}(\mathbf{k}) = \sum_j^{\mathbf{R}_{i\alpha}, \mathbf{R}_{j\beta} \text{ n.N.}; \alpha=\beta \pm 1} e^{\pm i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (2.5)$$

Für alle Oberflächen mit kubischer Symmetrie ist die Dispersion parallel zu diesen  $\gamma_{\parallel}$  reell, die Dispersion senkrecht dazu  $\gamma_{\perp}^{\pm}$  kann jedoch komplexe Werte annehmen. Im Fall der Oberflächen sc(100), sc(110), bcc(100), bcc(100), bcc(110) und fcc(100) ist der senkrechte Teil ( $\gamma_{\perp} = \gamma_{\perp}^{+} = \gamma_{\perp}^{-}$ ) auch reell. Die Anteile der Dispersion senkrecht zur Oberfläche bezüglich der nächsten Nachbarn in der Lage unter- bzw. oberhalb,  $\gamma_{\perp}^{-}$  und  $\gamma_{\perp}^{+}$ , sind konjugiert komplex zueinander. Die expliziten Ausdrücke für die verschiedenen Geometrien sind im Anhang A.1 zu finden. Wir können nun den Hamiltonoperator des ursprünglich dreidimensionalen Problems als Ensemble von halbumendlichen linearen Ketten für jeden  $\mathbf{k}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone auffassen

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{h}(\mathbf{k}). \quad (2.6)$$

Im Allgemeinen ist dieser  $\mathbf{k}$ -abhängige Hamiltonoperator Hermite'sch aber nicht notwendig symmetrisch. Da wir jedoch nur an den Diagonalelementen der Greenfunktion interessiert sind, kann anstatt des Hermite'schen Hamiltonoperators einer betrachtet werden, der durch Ersetzung der Nichtdiagonalelemente durch ihren Betrag erhalten wird. Gemäß [45] liefert dieser das gleiche Ergebnis. Somit ist es nicht als Einschränkung zu sehen, wenn wir im Abschnitt 2.3.1 eine symmetrische Darstellung in Gl. (2.7) und Gl. (2.16) nutzen.

## 2.3 Die halbunendliche Kette

### 2.3.1 Greenfunktion der halbunendlich ausgedehnten Kette

Der Hamiltonoperator in der „tight-binding“-Näherung für die halbunendlich ausgedehnte Kette ist:

$$\mathbf{h}_0 = \begin{pmatrix} \alpha & -\gamma & 0 & \cdots \\ -\gamma & \alpha & -\gamma & \ddots \\ 0 & -\gamma & \alpha & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

wobei  $\alpha$  der Bandschwerpunkt und  $2\gamma$  die Bandbreite des s-Bandes der Atome der Kette sind. Die zugehörige Greenfunktion muss der Gleichung

$$(\mathbf{h}_0 - E\mathbf{I}) \mathbf{G}^0(E) = -\hbar \mathbf{I} \quad (2.8)$$

genügen. Die Energie  $E$  wird in Einheiten der Bandbreite angegeben, d. h. wir führen die reduzierte Energie

$$t = \frac{E - \alpha}{2\gamma} \quad (2.9)$$

ein. Für diese kann folgende Substitution angewendet werden:

$$-t = \cos \theta \quad (2.10)$$

mit  $\theta \in \mathbb{C}$ . Die Elemente der Greenfunktion dieser idealen linearen Kette können dann in der im Anhang A.2 (Gleichungen (A.2.1)-(A.2.4)) gegebenen analytischen Darstellung geschrieben werden:

$$\left( \mathbf{G}^0_{kl} \right) = g^0_{kl} = -\frac{\hbar}{\gamma} \frac{e^{i(k+l)\theta} - e^{i|k-l|\theta}}{2i \sin \theta}, \quad (2.11)$$

wobei  $\theta = \arccos(-t)$  ist. Zwischen den Elementen der Greenfunktion gelten die folgenden Beziehungen:

$$g^0_{kl} = g^0_{lk}, \quad (2.12)$$

$$g^0_{21}{}^2 - g^0_{11} g^0_{22} = g^0_{21} \hbar / \gamma. \quad (2.13)$$

### 2.3.2 Verallgemeinerung und Defektmatrixmethode

Im Weiteren wird das Modell dahingehend verändert, dass es eine halbunendliche Kette etwas realistischer beschreibt. Als Konsequenz der gebrochenen Symmetrie am Ende der Kette ist der Bandschwerpunkt am ersten Atom  $\alpha \rightarrow \alpha'$  und sicher auch das „hopping“ (Hüpfen) zwischen dem ersten und dem zweiten Atom  $\gamma \rightarrow \gamma'$  modifiziert. Diese Modifikationen setzen sich sicherlich noch weiter in das Innere der Kette fort, jedoch behalten wir diese Parameter ab dem zweiten Atom konstant. Dies ist als Näherung sicherlich gerechtfertigt, da am ersten Atom die Unterschiede am stärksten sind und sie im Inneren der Kette schnell verschwinden. Eine Erweiterung auf die ersten zwei, drei oder auch einige Atome

mehr ist analytisch auch durchführbar, gestaltet die Behandlung aber komplizierter. Für das Verständnis der wesentlichen Effekte der Oberflächenzustände ist die hier vorgeschlagene Modifikation ausreichend und bestens geeignet.

Der Hamiltonoperator  $\mathbf{h}$  unterscheidet sich folglich nur in den 3 Elementen  $(\mathbf{h})_{11} = \alpha'$  und  $(\mathbf{h})_{12} = (\mathbf{h})_{21} = \gamma'$  vom Ursprünglichen  $\mathbf{h}_0$ . Die Greenfunktion für das verallgemeinerte Problem ist gegeben durch:

$$(\mathbf{h} - E \mathbf{I}) \mathbf{G}(E) = -\hbar \mathbf{I}. \quad (2.14)$$

Zur Lösung dieses Problems versuchen wir, die Kenntnis der Greenfunktion der idealen halbinendlichen Kette (2.11) zu nutzen. Ein Mittel dazu ist die von Maradudin [46] und Pollmann [47], vorgeschlagene *Defektmatrixmethode*. Dazu teilen wir  $\mathbf{h}$  in eine Matrix, die die ideale lineare Kette beschreibt, und einen Rest  $\delta\mathbf{h}$ , der *Defektmatrix* genannt wird,

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 + \delta\mathbf{h}. \quad (2.15)$$

In unserem Fall ist die Defektmatrix identisch Null bis auf 3 Elemente:

$$h_1 = (\delta\mathbf{h})_{11} = \alpha' - \alpha, \quad h_2 = (\delta\mathbf{h})_{12} = (\delta\mathbf{h})_{21} = -\gamma' + \gamma. \quad (2.16)$$

Wir benutzen die Gleichungen (2.8) und (2.14), um die *Dyson-Gleichung* [48]

$$\mathbf{G}(E) = \left[ \mathbf{I} - \frac{1}{\hbar} \mathbf{G}^0(E) \delta\mathbf{h} \right]^{-1} \mathbf{G}^0(E) \quad (2.17)$$

abzuleiten. Die Invertierung der resultierenden Matrix

$$\mathbf{A} = \mathbf{I} - \frac{1}{\hbar} \mathbf{G}^0 \delta\mathbf{h} \quad (2.18)$$

ist einfach möglich und wird im Anhang A.3 durchgeführt. Die Multiplikation von  $\mathbf{A}^{-1}$  (Gl. (A.3.2)) mit der Greenfunktion der idealen linearen Kette  $\mathbf{G}^0$  liefert *alle* Elemente der verallgemeinerten Greenfunktion  $\mathbf{G}$ :

$$\begin{aligned} G_{1j} &= \frac{1}{\lambda} \left( a_{22} g_{1j}^0 - a_{12} g_{2j}^0 \right), \\ G_{2j} &= \frac{1}{\lambda} \left( -a_{21} g_{1j}^0 + a_{11} g_{2j}^0 \right), \\ G_{ij} &= \frac{1}{\lambda} \left( \begin{vmatrix} a_{21} & a_{i1} \\ a_{22} & a_{i2} \end{vmatrix} g_{1j}^0 - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{i1} \\ a_{12} & a_{i2} \end{vmatrix} g_{2j}^0 \right) + g_{ij}^0 \text{ für } i \geq 3, \end{aligned} \quad (2.19)$$

wobei

$$\begin{aligned} a_{i1} &= \delta_{i1} - (g_{i1}^0 h_1 + g_{i2}^0 h_2) / \hbar, \\ a_{i2} &= \delta_{i2} - g_{i1}^0 h_2 / \hbar \end{aligned} \quad (2.20)$$

und

$$\lambda = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{vmatrix} = \det \mathbf{A}. \quad (2.21)$$

Das Resultat stimmt mit den von Foo und Thorpe [49] [Gl. (27)] bzw. Kalstein und Soven [50] [Gl. (2.16)] gefundenen überein, wenn wir uns in unserem Modell auf den einfacheren

Fall beschränken, nur den Bandschwerpunkt des ersten Atoms der Kette zu verändern ( $\alpha' \neq \alpha$ ), das „hopping“ zwischen erstem und zweitem Atom ( $\gamma' = \gamma$ ) aber unverändert zu lassen. Die Formeln für die Elemente der Greenfunktion vereinfachen sich in diesem Spezialfall weiter zu

$$G_{11} = \frac{1}{\lambda} g_{11}^0, \quad (2.22)$$

$$G_{22} = \frac{1}{\lambda} \left( g_{22}^0 + \frac{h_1}{\gamma} g_{21}^0 \right), \quad (2.23)$$

wenn wir (2.12) und (2.13) benutzen.

### 2.3.3 Existenz von Oberflächenzuständen

In diesem Unterabschnitt wollen wir uns mit der Frage beschäftigen, unter welchen Bedingungen Oberflächenzustände auftreten können. Dazu werden der Bandschwerpunkt am ersten Atom und das „hopping“ zwischen dem ersten und dem zweiten Atom (was Tammzustände ermöglicht [37]) variiert. Die Diagonalelemente der Greenfunktion können nun in die Form

$$G_{nn}(t) = \frac{1}{\lambda} R_n(t) + S_n(t) \quad (2.24)$$

gebracht werden, wobei die Funktionen  $R_n(t)$  und  $S_n(t)$  Linearkombinationen von Elementen der ursprünglichen Greenfunktion der halbbeschränkten linearen Kette  $g_{ij}^0$  sind.  $R_n(t)$  besitzt die folgende Form:

$$\begin{aligned} R_1 &= g_{11}^0, \\ R_2 &= g_{22}^0 + \frac{h_1}{\gamma} g_{21}^0, \\ R_{n \geq 3} &= \begin{vmatrix} a_{21} & a_{n1} \\ a_{22} & a_{n2} \end{vmatrix} g_{1n}^0 - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{n1} \\ a_{12} & a_{n2} \end{vmatrix} g_{2n}^0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Funktion  $S_n(t)$  kann durch Subtraktion von Gl. (2.25) von Gl. (2.19) erhalten werden, jedoch ist ihre genaue Gestalt nicht weiter von Interesse für unsere Betrachtungen. Wir suchen jetzt Pole mit einer reduzierten Energie außerhalb des Volumenbandes ( $|t_i| > 1$ ), die mathematisch gesehen eine notwendige Bedingung für die Existenz von Oberflächenzuständen sind. Die einzige mögliche Ursache für diese sind Nullstellen des Nenners  $\lambda$  in Gl. (2.21)

$$\lambda(t) = \hbar^2 - \hbar g_{11}^0 h_1 - 2\hbar g_{21}^0 h_2 + \left( g_{21}^0{}^2 - g_{11}^0 g_{22}^0 \right) h_2^2 = 0. \quad (2.26)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.12) und (2.13) lässt sich obige Gleichung ausschließlich unter Verwendung zweier Elemente der ursprünglichen Greenfunktion,  $g_{11}^0$  und  $g_{21}^0$ , schreiben. Diese wiederum lassen sich mit

$$z = e^{-i\theta} \quad (2.27)$$

gemäß (2.11) als

$$g_{11}^0 = -\frac{\hbar}{\gamma} z^{-1} \quad \text{und} \quad g_{21}^0 = -\frac{\hbar}{\gamma} z^{-2} \quad (2.28)$$

darstellen. Die analytische Beziehung zwischen der reduzierten Energie  $t$  und der komplexen Variablen  $z$  kann mit Gl. (2.10) und Gl. (2.27) als

$$-t = \cos \theta = \frac{1}{2} (z^{-1} + z) \quad (2.29)$$

angegeben werden. Weiterhin erweist es sich als zweckmäßig, die Defektmatrixelemente relativ zur Bandbreite zu skalieren

$$\tilde{h}_1 = h_1/2\gamma \quad \text{und} \quad \tilde{h}_2 = h_2/\gamma. \quad (2.30)$$

(Man beachte, dass die Skalierung bei  $\tilde{h}_1$  den Faktor 2 enthält.) Die Gleichung (2.26) liefert

$$\lambda(z) = \frac{\hbar^2}{z^2} (z^2 + 2z\tilde{h}_1 + 2\tilde{h}_2 - \tilde{h}_2^2) = 0. \quad (2.31)$$

Zwei mathematische Eigenschaften sind für eine physikalische Lösung der Gleichung (2.31)  $z = \exp(-i\theta)$  notwendig. Zum einen muss die reduzierte Energie  $t = -\cos \theta$  reell sein, und zweitens muss die Lösung das richtige asymptotische Verhalten besitzen. In genügend großer Entfernung von der Oberfläche ( $n, m \gg 1$ ) sollten die Greenfunktionen der idealen und der gestörten linearen halbbunendlichen Kette übereinstimmen. Wenn wir  $m$  festhalten und  $n$  wesentlich größer wählen,  $n \geq m$ , so gilt wegen Gl. (2.11)

$$G_{nm} \sim e^{in\theta} \quad (n > m \gg 1). \quad (2.32)$$

Wir können in Abhängigkeit vom asymptotischen Verhalten nun folgende Klassifizierung ableiten:

Volumenzustände erhalten wir, wenn  $\theta = ka \in \mathbb{R}$ , wobei  $k$  der Wellenvektor und  $a$  die Gitterkonstante sind. Der Betrag der Greenfunktion ist gleichmäßig verteilt (Gl. (2.32)),

$$|G_{nm}| \sim |e^{inka}| = 1. \quad (2.33)$$

Das ist die Lösung für eine ebene Welle.

Oberflächenzustände erfüllen die erste Bedingung mit  $\theta = \sigma + i\tau \in \mathbb{C}$ , wobei  $\sigma, \tau \in \mathbb{R}$ . Die reduzierte Energie

$$t = -\cos \theta = -\cos \sigma \cosh \tau + i \sin \sigma \sinh \tau \quad (2.34)$$

wird reellwertig, wenn entweder  $\sigma = 0$  oder  $\sigma = \pi$ . Der Betrag der Greenfunktion in hinreichend großem Abstand von der Oberfläche ist durch

$$|G_{nm}| \sim e^{-n\tau} \quad (2.35)$$

gegeben. Um das richtige asymptotische Verhalten zu erreichen, muss  $\tau > 0$  gewählt werden.

Die Lösung mit  $\theta = i\tau$  liefert einen Oberflächenzustand, dessen reduzierte Energie  $t = -\cosh \tau < -1$  unterhalb des Volumenbandes liegt und bei welchem keine Phasenverschiebung zwischen benachbarten Atomen der Kette auftritt. Deshalb nennen wir diesen

Lösungstyp	Nullstelle	reduzierte Energie
<b>Volumenzustände</b>	$ z  = 1$	$-1 \leq t \leq 1$
<b>akustische Oberflächenzustände</b>	$z > 1$	$t < -1$
<b>optische Oberflächenzustände</b>	$z < -1$	$t > 1$
asymptotisch divergent	$-1 < z < 1$	$ t  > 1$

Tabelle 2.1: Klassifikation der Lösungen für  $z$ .

einen *akustischen* Oberflächenzustand. Das spektrale Gewicht des Oberflächenzustands fällt exponentiell zum Inneren der Kette ab.

Die Lösung  $\theta = \pi + i\tau$  benennen wir als *optischen* Oberflächenzustand, da hier zwischen benachbarten Atomen eine Phasenverschiebung von  $\pi$  auftritt. Der Oberflächenzustand ist energetisch über dem Volumenband angeordnet ( $t = \cosh \tau > 1$ ). Er fällt ebenfalls exponentiell in das Innere der linearen Kette ab.

Diese Resultate sind nochmals in der Tabelle 2.1 zusammengefasst. Damit Oberflächenzustände existieren, muss  $|z| > 1$  und  $z \in \mathbb{R}$  gelten. Falls die Defektmatrix verschwindet, also  $\tilde{h}_1 = \tilde{h}_2 = 0$ , gibt es keine Oberflächenzustände, wenn  $\tilde{h}_2 = 0$  und  $\tilde{h}_1 \neq 0$  gilt, ist ein Oberflächenzustand möglich

$$z_1 = -2\tilde{h}_1, \quad (2.36)$$

sonst können auch zwei existieren

$$z_{1,2} = -\tilde{h}_1 \pm \sqrt{\tilde{h}_1^2 + \tilde{h}_2^2 - 2\tilde{h}_2}. \quad (2.37)$$

Weil  $z$  für physikalisch sinnvolle Lösungen reellwertig zu sein hat, existiert ein verbotener Parameterbereich  $\tilde{h}_1 + \tilde{h}_2^2 - 2\tilde{h}_2 < 0$  (grau gezeichnet in Abbildung 2.1). Oberflächenzustände können nur außerhalb dieses Bereichs existieren. Die Resultate, die in der Tabelle 2.1 zusammengefasst sind, können mit Hilfe der Lösungen der Gl. (2.36) und (2.37) zu einem Diagramm in quantitativer Weise verdichtet werden. Das Diagramm in Abbildung 2.1 zeigt, ob und wie viele Oberflächenzustände für eine vorgegebene Verschiebung des Bandschwerpunktes  $\tilde{h}_1$  und eine Veränderung des „hopping“ zwischen erstem und zweitem Atom  $\tilde{h}_2$  vorhanden sind. Wenn der Bandschwerpunkt nur wenig verschoben wird oder das „hopping“ nur leicht geändert wird, treten keine Oberflächenzustände auf. Der Bereich ohne Oberflächenzustände setzt sich zusammen aus einem Parameterbereich, wo keine Lösungen gefunden werden können (grau), und einem, wo die Lösung nicht exponentiell zum Volumen abfällt (weiß). Dieser Bereich geht von  $\tilde{h}_1 = \pm 1$ ,  $\tilde{h}_2 = 1$  über  $\tilde{h}_1 = \pm \frac{1}{2}$ ,  $\tilde{h}_2 = 0$  bis  $\tilde{h}_1 = 0$ ,  $\tilde{h}_2 = 1 - \sqrt{2}$ . Die Begrenzung dieses Bereichs wird durch die fett durchgezogene Linie  $t = 1$  (Grenze zu optischen Oberflächenzuständen) und durch die fett gestrichelte Linie  $t = -1$  (Grenze zu akustischen Oberflächenzuständen) gegeben.

Wird der Bandschwerpunkt um mehr als die Hälfte der Bandbreite ( $\tilde{h}_1 > \frac{1}{2}$ ) verschoben, spaltet ein optischer Oberflächenzustand energetisch oberhalb des Bandes ab. Erfolgt diese Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung ( $\tilde{h}_1 < -\frac{1}{2}$ ), spaltet in analoger Weise ein akustischer Oberflächenzustand unterhalb des Volumenbandes ab.

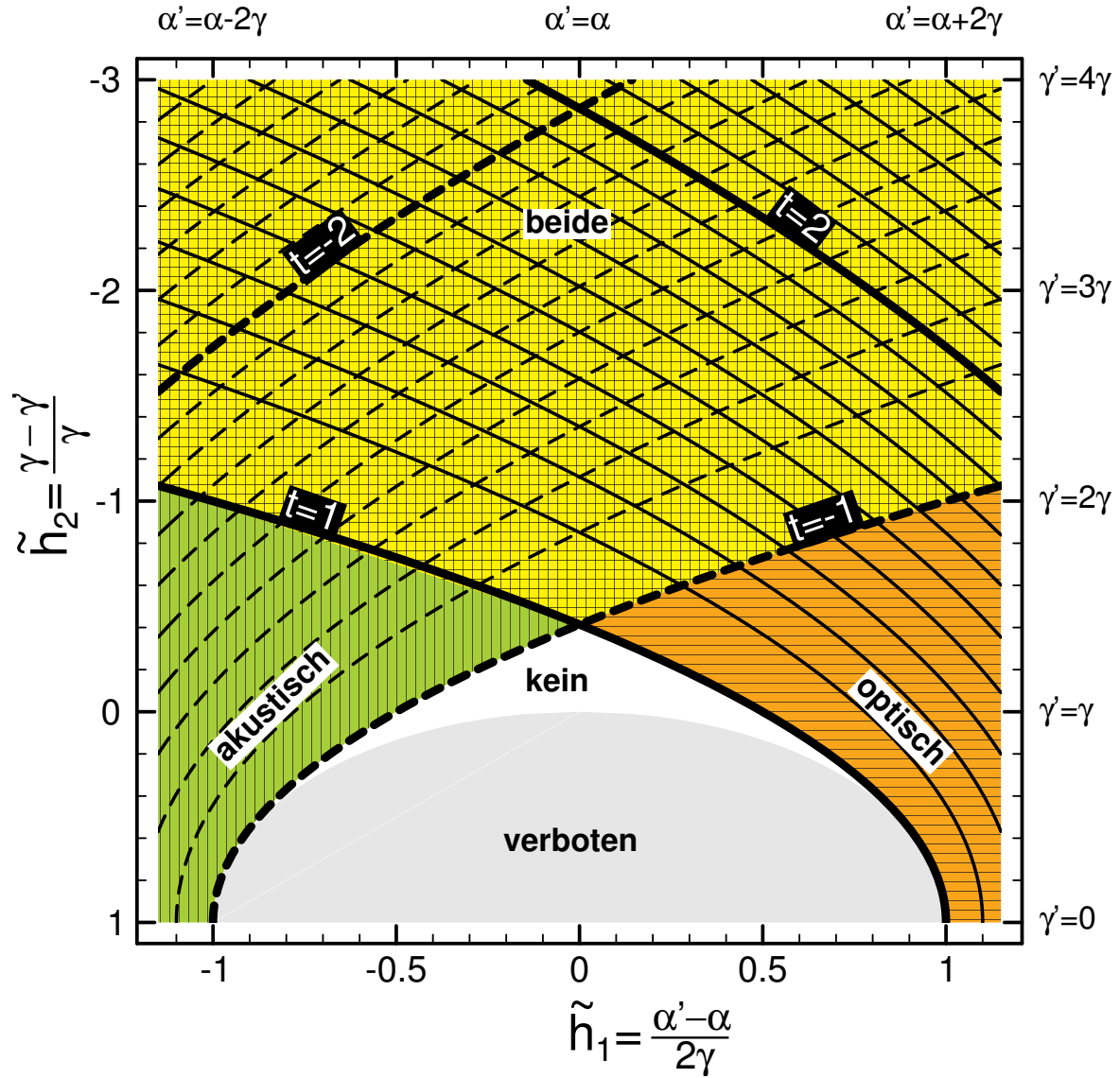


Abbildung 2.1: Diagramm der Oberflächenzustände als Funktion der Änderung des Band-schwerpunktes am 1. Atom  $\tilde{h}_1 \in (-1.1, 1.1)$  und des „hopping“ zwischen dem 1. und den 2. Atom  $\tilde{h}_2 \in (-3, 1)$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die reduzierten Energien eines Oberflächenzustands oberhalb des Volumenbandes, die gestrichelten die reduzierten Energien eines Oberflächenzustands unterhalb dieses. 4 Bereiche: *keine* (entweder keine reellwertigen reduzierten Energien, oder falsches asymptotisches Verhalten), *akustische*, *optische* und *akustische und optische* Oberflächenzustände.



Wenn die Veränderung des „hopping“ zwischen erstem und zweitem Atom groß genug wird ( $\tilde{h}_2 < 1 - \sqrt{2}$ ), können sowohl ein akustischer als auch ein optischer Oberflächenzustand existieren.

Ein Spezialfall ist durch die Situation am unteren Rand ( $\tilde{h}_2 = 1$ ) von Abbildung 2.1 gegeben. Dieser Parameter entspricht einer völligen Entkopplung des 1. Atoms von der Kette ( $\gamma' \equiv 0$ : Gl. (2.16), (2.30)). Einen Oberflächenzustand können wir in diesem Fall nur für Verschiebungen des Bandschwerpunktes erwarten, die größer als die Gesamtbandbreite sind ( $|\tilde{h}_1| > 1$ ).

Oberflächenzustände gleicher Energie sind durch gestrichelte (akustische,  $t \leq -1$ ) und durchgezogene (optische,  $t \geq 1$ ) Linien verbunden. Je größer die Veränderung des „hopping“  $\tilde{h}_2$  betragsmäßig wird, um so weiter sind die Oberflächenzustände energetisch vom Volumenband entfernt.

### 2.3.4 Spektrales Gewicht der Oberflächenzustände

Um die physikalische Relevanz der Oberflächenzustände beurteilen zu können, ist nicht nur deren energetische Position wichtig, sondern auch deren spektrales Gewicht. Dies soll nun berechnet werden. Wir betrachten dazu die in Gl. (2.24) eingeführten Funktionen  $R_n(t)$  und  $S_n(t)$ . Diese sind nach Definition für  $|z| > 1$ , also in dem Bereich, wo Oberflächenzustände nur existieren können, stetig, reellwertig und besitzen keine Pole. Für die Lösungen von Gl. (2.31) gilt o.B.d.A.:

$$z_1 > 0 > z_2 \Leftrightarrow t_1 < 0 < t_2. \quad (2.38)$$

Das spektrale Gewicht des Oberflächenzustands mit der Energie  $E_i$  am  $n$ -ten Atom der Kette wird mit  $\alpha_i^{(n)}$  ( $i = 1, 2$ ) benannt. Die spektralen Gewichte sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \alpha_i^{(n)} &= \lim_{E \rightarrow E_i} (E - E_i) G_{nn}(E) \\ &\stackrel{(2.9)}{=} 2\gamma \lim_{t \rightarrow t_i} \left\{ (t - t_i) \left( \frac{1}{\lambda} \cdot R_n(t) + S_n(t) \right) \right\} \\ &= 2\gamma \lim_{t \rightarrow t_i} \frac{t - t_i}{\lambda(t)} \cdot \lim_{t \rightarrow t_i} R_n(t) \\ &= 2\gamma R_n(t_i) \cdot \lim_{t \rightarrow t_i} \frac{t - t_i}{\lambda(t)}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Das Verhältnis der spektralen Gewichte des gleichen Oberflächenzustands an verschiedenen Atomen der Kette ist dann durch das Verhältnis der Funktionen  $R_m$  und  $R_n$  gegeben:

$$\frac{\alpha_i^{(m)}}{\alpha_i^{(n)}} = \frac{R_m(t_i)}{R_n(t_i)}. \quad (2.40)$$

Folglich ist insbesondere das spektrale Gewicht am  $n$ -ten Atom

$$\alpha_i^{(n)} = \frac{\alpha_i^{(1)}}{g_{11}^0(t_i)} R_n(t_i), \quad (2.41)$$

wobei  $R_1(t_i) = g_{11}^0(t_i)$  und  $R_n(t_i)$  aus Gl. (2.25) bekannt sind. Somit reduziert sich das Problem darauf, das spektrale Gewicht des jeweiligen Oberflächenzustands am ersten Atom der Kette  $\alpha_i^{(1)}$  zu bestimmen. Dazu werden die Gln. (2.28) und (2.25) in die Gleichung (2.39) eingesetzt und wir erhalten:

$$\alpha_i^{(1)} = -2\hbar \lim_{t \rightarrow t_i} \frac{t - t_i}{z(t) \lambda(z(t))}. \quad (2.42)$$

Die Auswertung dieses Ausdrucks gelingt leicht, erfordert aber einige nicht ganz übersichtliche Fallunterscheidungen und ist deshalb im Anhang A.4 zu finden.

Die erhaltenen spektralen Gewichte der Oberflächenzustände am ersten Atom der Kette, gemäß Gln. (A.4.4)-(A.4.10), sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Der obere Teil zeigt das spektrale Gewicht der akustischen ( $\alpha_1^{(1)}$ ), der untere Teil das der optischen ( $\alpha_2^{(1)}$ ) Oberflächenzustände. Das spektrale Gewicht liegt zwischen Null und eins und ist sowohl durch die Höhe in der dreidimensionalen Grafik als auch durch die Farbe des jeweiligen Punktes (Skala an der  $z$ -Achse) gegeben. Die schwarzen durchgezogenen Linien verbinden Oberflächenzustände mit gleicher reduzierter Energie  $t$ . In gewisser Weise ist diese Abbildung eine Erweiterung von Abbildung 2.1, da sie neben der qualitativen Aussage über die Existenz auch eine quantitative über das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände liefert. Wir erkennen deutlich, für welche Parameter  $\tilde{h}_1$  und  $\tilde{h}_2$  akustische bzw. optische Oberflächenzustände existieren und welches spektrale Gewicht sie haben. Je weiter die Oberflächenzustände energetisch vom Volumenbereich entfernt sind, desto größer wird ihr spektrales Gewicht. Nähert sich ihre reduzierte Energie  $t$  jedoch den Volumenbandkanten ( $|t_i| \gtrsim 1$ ) so geht das spektrale Gewicht gegen Null.

Pathologisch ist die Situation  $\tilde{h}_2 = -1$ . Diese entspricht einer kompletten Entkopplung des ersten Atoms der Kette von dem Rest. Wird hier der Bandschwerpunkt um mehr als das Doppelte der Bandweite  $\gamma$  verschoben ( $|\tilde{h}_1| > 1$ ), so entsteht hier ein Zustand, der außerhalb des Volumenbandes liegt und das volle spektrale Gewicht  $\alpha_i^{(1)} \equiv 1$  besitzt. Dieser Zustand fällt nicht exponentiell in das innere der Kette ab, sondern ist dort identisch Null ( $\alpha_i^{(j>1)} \equiv 0$ ), da keinerlei Kopplung besteht.

Im Limes  $\tilde{h}_1 \rightarrow (-)\infty$  trägt sehr bald der optische bzw. akustische Oberflächenzustand in der ersten Lage das volle spektrale Gewicht. Wird die Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom genügend stark ( $\tilde{h}_2 \rightarrow -\infty$ ) und lassen wir den Bandschwerpunkt unverändert  $\tilde{h}_1 = 0$ , so verteilt sich das spektrale Gewicht symmetrisch zwischen dem akustischen und dem optischen Oberflächenzustand, sodass wir  $\frac{1}{2}$  als Grenzwert erhalten.

Die Abbildung 2.1 kann als Projektion der beiden dreidimensionalen Graphen in Abbildung 2.2 auf die Ebene  $z = 0$  verstanden werden.

### 2.3.5 Lokale Zustandsdichte

Die Oberflächenzustände der halbinendlichen Kette lassen sich am besten mit Hilfe der lokalen Zustandsdichte (engl. : **l**ocal **d**ensity of **s**tates, LDOS) untersuchen. Die LDOS kann direkt aus dem Imaginärteil der diagonalen Greenfunktionen Gl. (2.11) und Gl. (2.19) erhalten werden:

$$\rho_n^{(0)} = -\frac{1}{\pi} \Im G_{nn}^{(0)}. \quad (2.43)$$

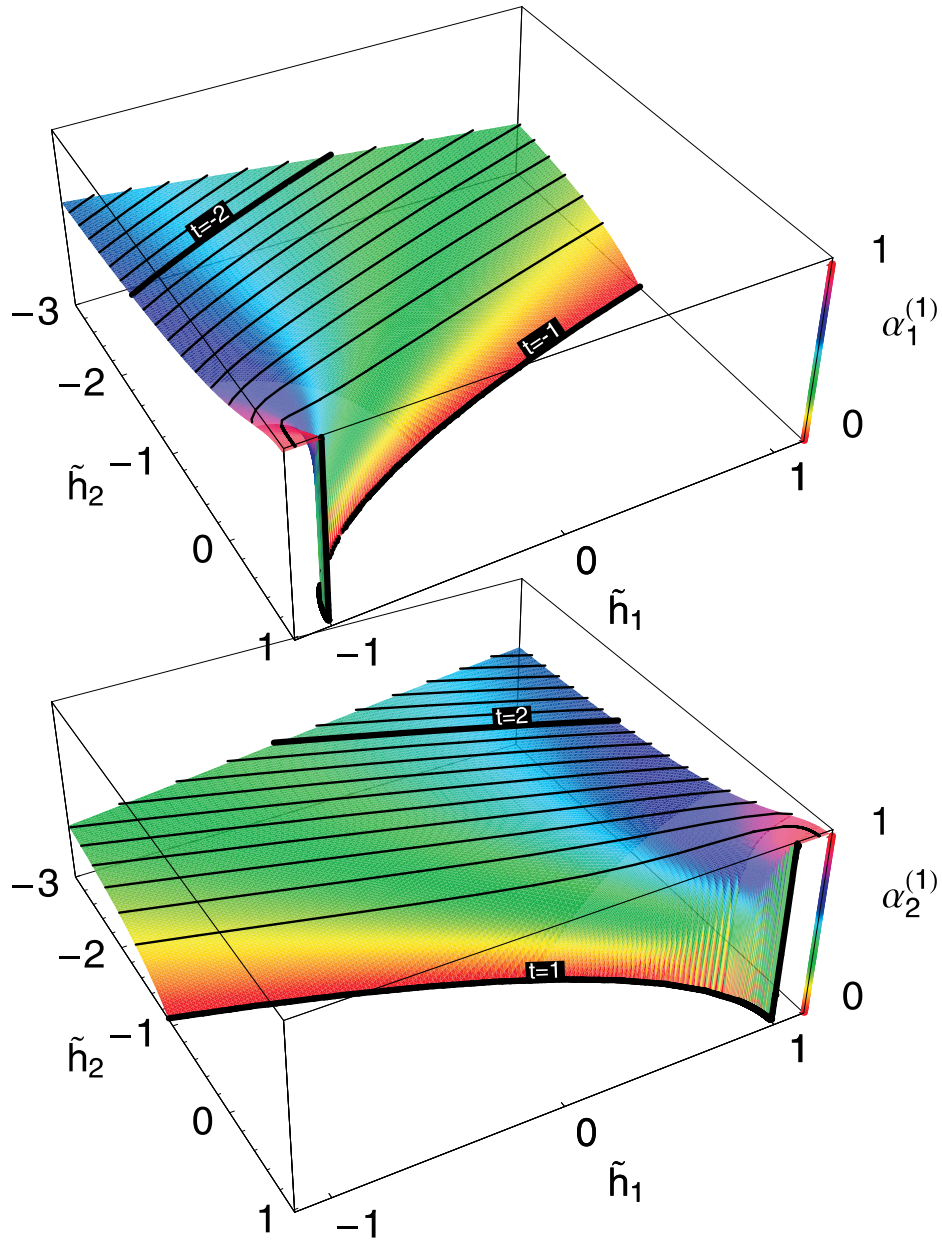


Abbildung 2.2: Spektrales Gewicht der akustischen Oberflächenzustände  $\alpha_1^{(1)}$  (**oben**) und der optischen Oberflächenzustände  $\alpha_2^{(1)}$  (**unten**) jeweils am ersten Atom der linearen Kette in Abhängigkeit der Verschiebung des Bandschwerpunktes am ersten Atom  $\tilde{h}_1$  und der Veränderung der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom  $\tilde{h}_2$ . Die Höhe und Farbe geben den Wert des spektralen Gewichts an, die schwarzen Linien markieren die zugehörigen reduzierten Energien  $t$ .

Im Gegensatz zur unendlich ausgedehnten linearen Kette, die translationsinvariant ist, ist die LDOS der halibunendlichen Kette  $\rho_n^0$  abhängig vom Platz  $n$ , an dem sie gemessen wird. Nahe der Oberfläche ist diese Abhängigkeit recht stark, wie die in Abbildung 2.3 dargestellte lokale Zustandsdichte der idealen halibunendlichen Kette zeigt. Die LDOS am ersten

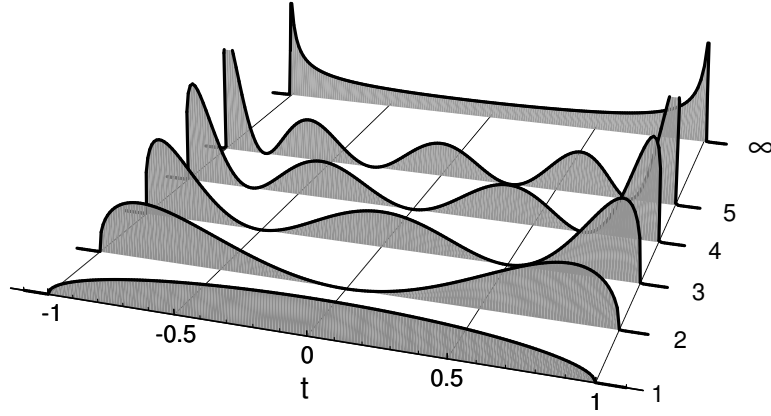


Abbildung 2.3: Lokale Zustandsdichte  $\rho_n^0$  vom ersten bis zum fünften Atom und die eines inneren Atoms ( $n \rightarrow \infty$ ) der halibunendlichen linearen Kette in Abhängigkeit von der reduzierten Energie  $t$ .

Atom ( $n = 1$ ) ist semielliptisch und hat keine Nullstellen. Erhöhen wir den Abstand von der Oberfläche um eins, so haben wir eine Nullstelle und folglich eine Oszillation mehr. Für große Zahlen  $n \rightarrow \infty$  geht die Gestalt der LDOS in die einer 1-dimensionalen „tight-binding“ Zustandsdichte über.

Wir untersuchen nun die Veränderung der lokalen Zustandsdichte am ersten Atom, wenn der Bandschwerpunkt des ersten Atoms  $\tilde{h}_1$  modifiziert und die Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom  $\tilde{h}_2$  modifiziert werden (siehe Gl. (2.16) und Gl. (2.30)). Die lokale Zustandsdichte ist durch den Imaginärteil der Greenfunktion (2.30) gegeben:

$$\rho_n = -\frac{1}{\pi} \Im G_{nn}. \quad (2.44)$$

Verschieben wir ausschließlich den Bandschwerpunkt des ersten Atoms zu höheren reduzierten Energien, so verändert sich die Form der lokalen Zustandsdichte von einer semielliptischen zu einer zunehmend asymmetrischen Form (siehe Abbildung 2.4). Für ausreichend große Verschiebungen  $\tilde{h}_1 > \frac{1}{2}$  (halbe Bandbreite,  $\alpha' = \alpha + \gamma$ ) spaltet ein optischer Oberflächenzustand vom Volumenband ( $t \in (-1, 1)$ ) ab, der in Abbildung 2.4 als dicker Punkt gezeichnet ist und dessen Höhe das spektrale Gewicht des Oberflächenzustands anzeigt. Das spektrale Gewicht des Oberflächenzustands startet von Null (bei  $\tilde{h}_1 = \frac{1}{2}$ ) und nähert sich eins für hinreichend große Verschiebungen des Bandschwerpunktes  $\tilde{h}_1$ . Das spektrale Gewicht im Volumenbandbereich  $t \in (-1, 1)$  verhält sich genau entgegengesetzt, da die Summe aus beiden konstant eins ist.

Die Abbildung 2.5 zeigt die lokale Zustandsdichte am ersten Atom, wenn nur die Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom modifiziert wird. Wird diese reduziert ( $\tilde{h}_2 > 0$ ), so wird die lokale Zustandsdichte schmaler. Für den Grenzfall  $\tilde{h}_2 = 1$ , der die komplette

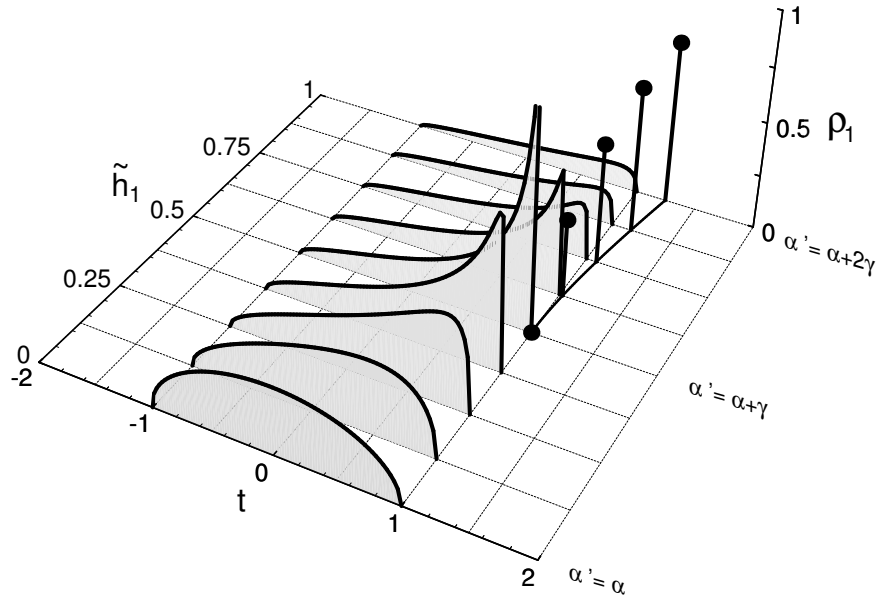


Abbildung 2.4: Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie für verschiedene Bandschwerpunktsverschiebungen  $\tilde{h}_1$ . Die Kopplung zwischen allen Atomen bleibt erhalten.

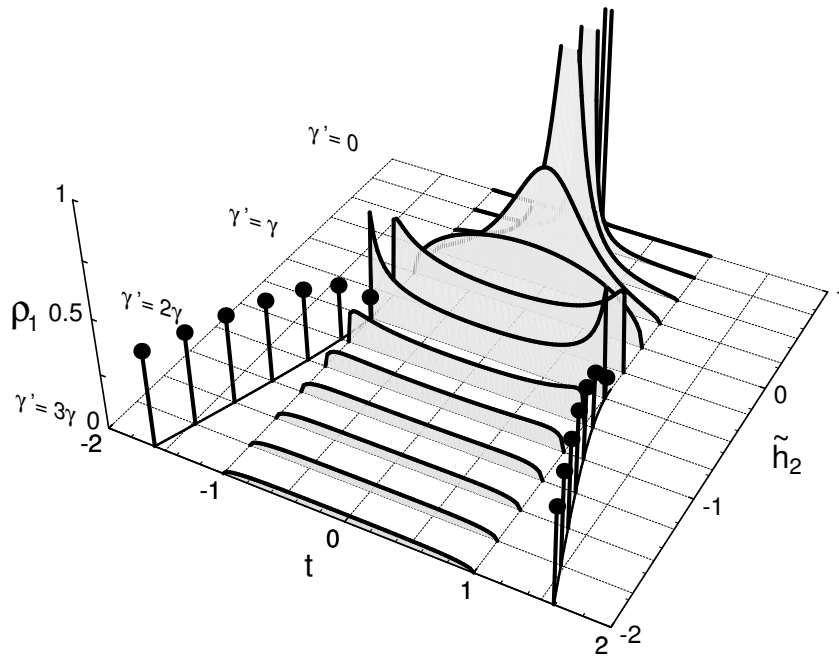


Abbildung 2.5: Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom ( $\tilde{h}_2$ ). Der Bandschwerpunkt bleibt unverändert ( $\tilde{h}_1 \equiv 0$ ).

Entkopplung des ersten Atoms vom Rest der Kette bedeutet, wird die lokale Zustandsdichte zu einem scharfen atomaren Niveau ( $\delta$ -Peak). Erhöhen wir jedoch die Kopplung, so verlagert sich spektrales Gewicht zu den Seiten der lokalen Zustandsdichte, bis bei  $\tilde{h}_2 < 1 - \sqrt{2}$  schließlich ein akustischer und ein optischer Oberflächenzustand abspalten. Diese gewinnen bei weiter zunehmender Kopplung  $\tilde{h}_2 \gg 1 - \sqrt{2}$  weiter an spektralem Gewicht während der Volumenbandbereich  $(-t, t)$  entsprechend spektrales Gewicht verliert. Für  $\tilde{h}_2 = -3$  ist bereits fast das gesamte spektrale Gewicht zu gleichen Teilen zwischen dem akustischen und dem optischen Oberflächenzustand aufgeteilt.

Verschieben wir nun auch noch den Bandschwerpunkt des ersten Atoms etwas weniger als die Gesamtbandbreite ( $\tilde{h}_1 = 0.8 < 1$ ), so bekommen wir das Verhalten, das in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die Symmetrie, die in Abbildung 2.5 auftritt, geht wegen der Verschie-

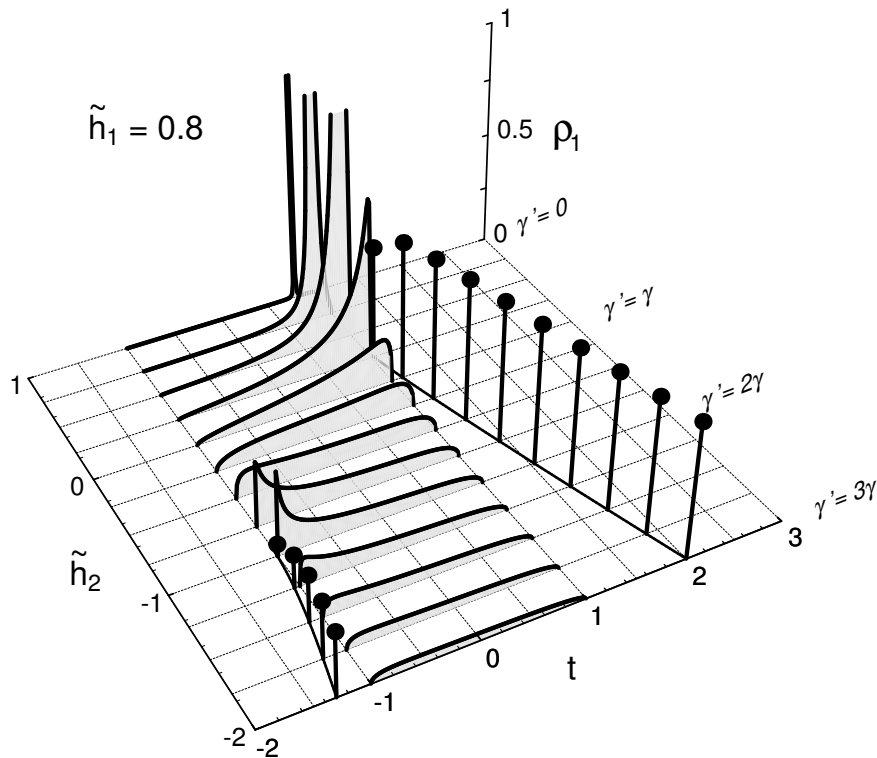


Abbildung 2.6: Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom. Der Bandschwerpunkt am ersten Atom ist konstant um das 0.8-fache der Gesamtbandweite zu höheren reduzierten Energien verschoben.

bung des Bandschwerpunktes am ersten Atom verloren. Wenn ein Oberflächenzustand dem Volumenband sehr nahe kommt, ist auf dieser Seite das spektrale Gewicht der Zustandsdichte erhöht. Der optische Oberflächenzustand spaltet für  $\tilde{h}_2 < 0.37$  vom Volumenband ab. Durch die Bandschwerpunktsverlagerung des ersten Atoms wird der optische Oberflächenzustand favorisiert. Der akustische spaltet erst für wesentlich stärkere Kopplungen zwischen erstem und zweitem Atom ( $\tilde{h}_2 < -0.89$ ) ab. Je größer die Kopplungen werden, desto weiter sind die Oberflächenzustände vom Volumenband entfernt. Verringern wir hingegen die Kopplung, so verschmälert sich die lokale Zustandsdichte am ersten Atom, bis schließlich

im Entkopplungsfall ( $\tilde{h}_2 = 1$ ,  $\gamma' = 0$ ) nur ein atomares Niveau bei der reduzierten Energie  $\tilde{h}_1 = 0.8$  innerhalb des Energiebereichs des Volumenbandes übrig bleibt. In diesem Bereich ist kein Oberflächenzustand vorhanden.

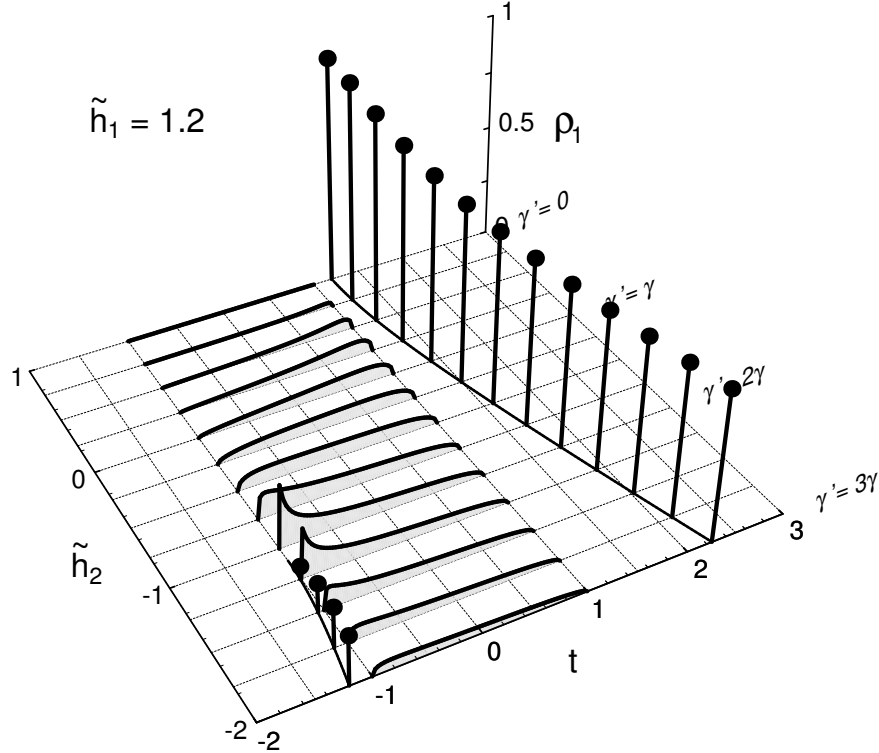


Abbildung 2.7: Lokale Zustandsdichte am ersten Atom als Funktion der reduzierten Energie und der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom. Der Bandschwerpunkt am ersten Atom ist konstant um das 1.2-fache der Gesamtbandweite zu höheren Energien verschoben.

Verschieben wir den Bandschwerpunkt des ersten Atoms energetisch weiter als die Gesamtbandbreite, so liegt (im Entkopplungsfall) das atomare Niveau außerhalb des Volumenbandes der halbunendlichen linearen Kette. Somit haben wir für jede Stärke der Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom der Kette mindestens einen Oberflächenzustand. Diese Situation (z. B.  $\tilde{h}_1 = 1.2$ ) ist in der Abbildung 2.7 gezeigt. Da das atomare Niveau außerhalb des Volumenbandbereichs liegt, spielt es auch für kleinste Kopplungen die Rolle eines Oberflächenzustands. Das spektrale Gewicht im Volumenbandbereich verschwindet für das erste Atom, wenn die Kopplung zwischen erstem und zweitem Atom gegen Null geht. Erhöhen wir diese Kopplung, so nimmt das spektrale Gewicht am ersten Atom im Volumenbandbereich solange zu, bis bei genügend großer Änderung ( $\tilde{h}_2 < -1.10$ ) schließlich ein zweiter (akustischer) Oberflächenzustand abspaltet, was mit einer Verlagerung von spektralem Gewicht aus dem Volumenbandbereich einhergeht.

Bisher haben wir ausschließlich die lokale Zustandsdichte am ersten Atom untersucht. Nun möchten wir untersuchen, wie die Ausbreitung in das Innere der Kette vonstatten geht. Die Abbildung 2.8 zeigt die lokale Zustandsdichte der ersten sechs Lagen oder Atome. Die akustischen Oberflächenzustände sind mit schwarzen Punkten gekennzeichnet, die optischen mit grauen. Das spektrale Gewicht ist als Höhe in der dreidimensionalen Grafik

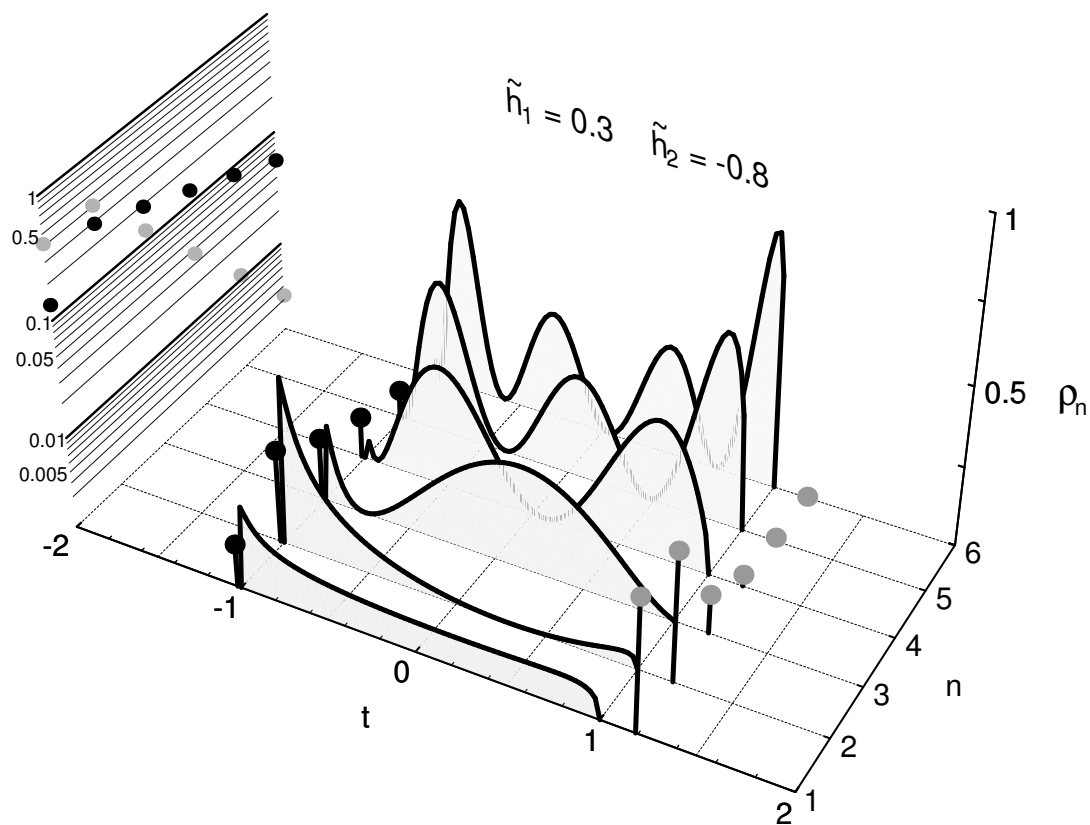


Abbildung 2.8: Lagenabhängige lokale Zustandsdichte  $n = 1, \dots, 6$  bei leicht verschobenem Bandschwerpunkt der ersten Lage ( $\tilde{h}_1 = 0.3$ ) und erhöhter Kopplung zwischen erster und zweiter Lage ( $\tilde{h}_2 = -0.8$ ). **Links:** Logarithmische Darstellung des spektralen Gewichts der Oberflächenzustände (akustisch: schwarz, optisch: grau).



dargestellt. Einige allgemeine Merkmale, die auch schon in der idealen halbunendlichen Kette zu finden waren (siehe Abbildung 2.3), wie die Zahl der Oszillationen und Nullstellen, sind auch hier wiederzuerkennen. Die energetische Lage der Oberflächenzustände ist fixiert, lediglich das spektrale Gewicht ändert sich von Lage zu Lage (Atom zu Atom). Für die hier dargestellten Parameter ist das maximale spektrale Gewicht der Oberflächenzustände am zweiten Atom, nicht am ersten. Ab dem zweiten Atom jedoch fällt das spektrale Gewicht zum Inneren der Kette rasch ab. Die logarithmische Darstellung auf der linken Seite der Abbildung 2.8 zeigt, dass dieser Abfall sowohl für die optischen als auch für die akustischen Oberflächenzustände exponentiell ist, wie wir es von Oberflächenzuständen erwarten. Der akustische ist energetisch näher am Volumenband und fällt langsamer ab als der weiter entfernte optische Oberflächenzustand dies tut. Dieses Verhalten ist für andere Parameter ähnlich, spätestens ab der zweiten Lage setzt ein exponentieller Abfall des Gewichts der Oberflächenzustände ein. Der Exponent und die Zahl der Oberflächenzustände werden durch die Parameter  $\tilde{h}_1$  und  $\tilde{h}_2$  bestimmt.

Hiermit ist unser Bild des Kettenmodells vollständig und wir wenden uns wieder der Oberfläche eines dreidimensionalen Kristalls zu.

## 2.4 Anwendung auf Oberflächen eines halbunendlichen Kristalls

### 2.4.1 Die sc (100)-Oberfläche

In diesem Abschnitt untersuchen wir die Oberflächenzustände eines halbunendlichen sc (100)-Kristalls im Detail. Die Geometrie ist in der Abbildung 2.9 dargestellt.

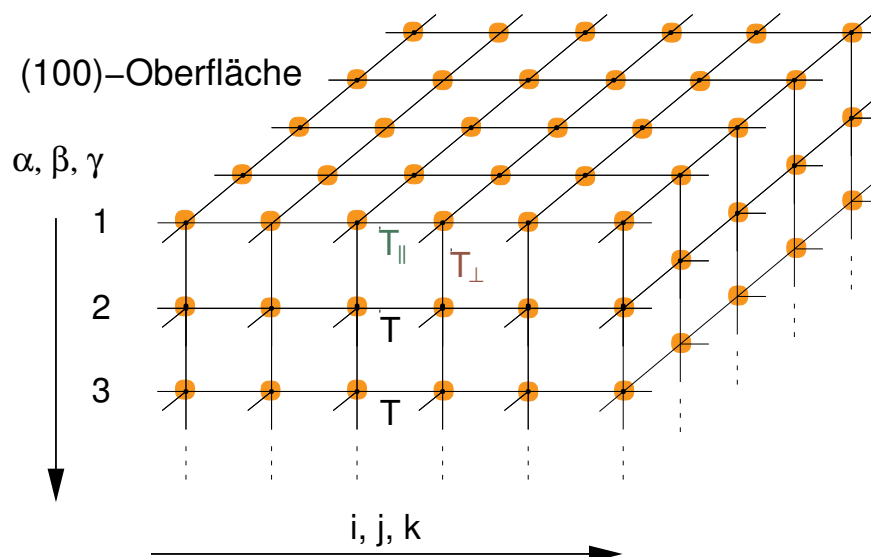


Abbildung 2.9: Geometrie der sc (100)-Oberfläche, Lagenindex in griechischen und Indizes innerhalb einer Lage in lateinischen Buchstaben.

### 2.4.1.1 Veränderung des „hopping“

Der Hamiltonoperator eines halbunendlich ausgedehnten sc (100)-Kristalls hat gemäß der Gl. (2.6) die Gestalt:

$$\mathbf{H} = \sum_{\alpha\beta\mathbf{k}} T_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{h}(\mathbf{k}), \quad (2.45)$$

wobei  $T_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  die Elemente der Blochmatrix und  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots$  die Lagenindizes sind. Wenn die Blochmatrix für jeden Wellenvektor  $\mathbf{k}$  von der Form in Gl. (2.15), also tridiagonal, ist, so kann unsere im Abschnitt 2.3 abgeleitete Methode benutzt werden, indem der Kristall als Ensemble von halbunendlichen linearen Ketten für jeden  $\mathbf{k}$ -Punkt aufgefasst wird. Das Vorhandensein der Oberfläche findet Ausdruck in einem veränderten „hopping“ mindestens innerhalb der Oberflächenlage und zwischen der Oberflächenlage und der zweiten Lage. Diese Veränderungen können beispielsweise durch Rekonstruktion oder durch Korrelationseffekte [51] induziert sein. Diese werden in die Abbildung auf die halbunendlichen Ketten eingeschlossen ( $(\alpha(\mathbf{k}), \alpha'(\mathbf{k}), \gamma(\mathbf{k}), \gamma'(\mathbf{k}))$ ).

Wir untersuchen die Oberfläche im Rahmen der „tight-binding“-Näherung. Für die hier gewählte Oberfläche sind alle Elemente der Blochmatrix reell. Die Ortsindizes parallel zur Oberfläche werden mit lateinischen Indizes, die senkrecht zur Oberfläche mit griechischen benannt. In der „tight binding“-Näherung sind die Elemente der „hopping“-Matrix durch:

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{i,j\pm\Delta}^{\alpha\beta} T^{\alpha\alpha} + \delta_{ij}^{\alpha,\beta\pm 1} T^{\alpha\beta} \quad (2.46)$$

mit  $\Delta = (0, 1), (0, \bar{1}), (1, 0), (\bar{1}, 0)$  gegeben. Hierbei bezeichnet  $T^{\alpha\beta}$  das „hopping“ zwischen zwei benachbarten Lagen ( $\alpha$  und  $\beta = \alpha \pm 1$ ) und  $T^{\alpha\alpha}$  das innerhalb einer Lage. Der Einfluss des veränderten „hopping“ innerhalb der ersten Lage wird durch  $T^{11} = \varepsilon_{\parallel} T$  ausgedrückt und die Variation des „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage wird durch  $T^{12} = \varepsilon_{\perp} T$  angegeben. Diese Modifizierung des „hopping“ war auch Gegenstand unserer numerischen Rechnungen zu einem Film lokalisierter Momente, die in [52] beschrieben sind und im Kapitel 4, insbesondere im Abschnitt 4.2.1, kommentiert werden. Wir benutzen hier die Dispersionsrelationen, die in den Gln. (A.1.1) im Anhang A.1 berechnet sind:

$$\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) = 2(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)), \quad (2.47)$$

$$\gamma_{\perp}(\mathbf{k}) = 1. \quad (2.48)$$

Die Diagonalelemente der Blochmatrix des Hamiltonoperators sind durch

$$h_{\mathbf{k}}^{11} = T_{\mathbf{k}}^{11} = \varepsilon_{\parallel} T \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}), \quad h_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} = T_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} = T \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) \quad (\alpha > 1) \quad (2.49)$$

festgelegt, und die Nebendiagonalelemente sind gegeben durch

$$\begin{aligned} h_{\mathbf{k}}^{12} &= h_{\mathbf{k}}^{21} = T_{\mathbf{k}}^{12} = T_{\mathbf{k}}^{21} = \varepsilon_{\perp} T \gamma_{\perp}(\mathbf{k}), \\ h_{\mathbf{k}}^{\alpha+1,\alpha} &= h_{\mathbf{k}}^{\alpha,\alpha+1} = T_{\mathbf{k}}^{\alpha+1,\alpha} = T_{\mathbf{k}}^{\alpha,\alpha+1} = T \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) \quad (\alpha > 1). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Im Fall der s.c. (100)-Oberfläche sind die Parameter für die effektive lineare Kette  $\alpha(\mathbf{k})$ ,

$\alpha'(\mathbf{k})$ ,  $\gamma(\mathbf{k})$  und  $\gamma'(\mathbf{k})$  gemäß der Dispersion Gln. (2.47), (2.48)  $\mathbf{k}$ -abhängig:

$$\alpha'(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\parallel} T \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}), \quad (2.51)$$

$$\alpha(\mathbf{k}) = T \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}),$$

$$\gamma'(\mathbf{k}) = -\varepsilon_{\perp} T \gamma_{\perp}(\mathbf{k}), \quad (2.52)$$

$$\gamma(\mathbf{k}) = -T \gamma_{\perp}(\mathbf{k}).$$

### 2.4.1.2 Spektraldichte

Für unsere weiteren Rechnungen wählen wir  $T = -0.1$  eV, um mit unseren numerischen Rechnungen in [52] vergleichen zu können. Die folgenden vier Abbildungen 2.10-2.13 zeigen die Spektraldichte der Oberflächenlage für Wellenvektoren aus der ersten Brillouinzone auf der Gerade von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{M}$ . Die Oberflächenzustände sind  $\delta$ -Funktionen und werden durch schwarze Linien mit einem Punkt am oberen Ende dargestellt. Die Höhe dieses entspricht dem spektralen Gewicht des Oberflächenzustands an diesem  $\mathbf{k}$ -Punkt. Die Spektraldichte ist für jeden  $\mathbf{k}$ -Punkt auf Eins normiert. Die durchgezogene Linie, die die verschiedenen Oberflächenzustände verbindet, gibt das  $\mathbf{k}$ -abhängige spektrale Gewicht der Oberflächenzustände an. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen der Volumenbänder in der zweidimensionalen Brillouinzone. Die Spektraldichte innerhalb des Volumenbandbereichs ist durch die hellblau gefüllte Fläche gegeben.

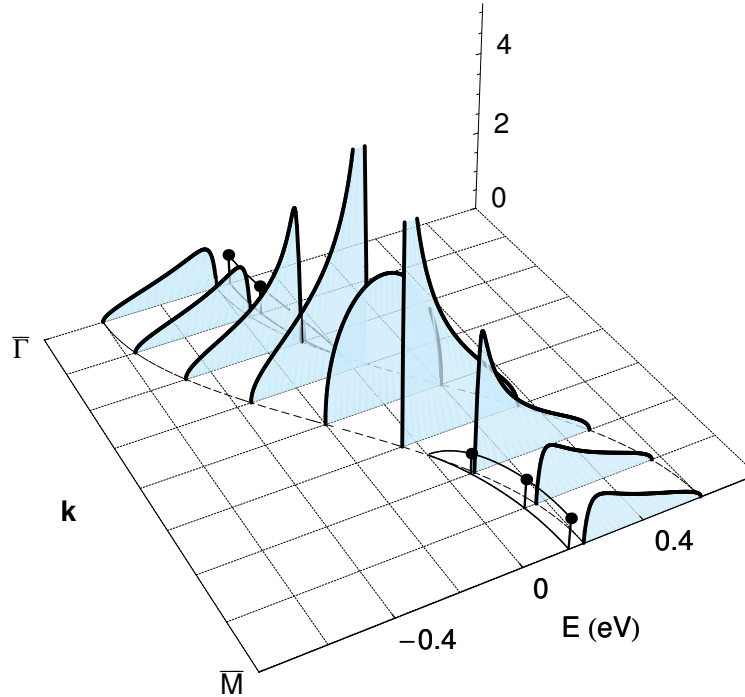


Abbildung 2.10: Spektraldichte der Oberflächenlage mit  $\varepsilon_{\perp} = 1$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 0.5$  in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$  für die  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung.

In der ersten Abbildung 2.10 bleibt das „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage konstant ( $\varepsilon_{\perp} \equiv 1$ ). Wird das „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage um 50% vermindert,

so spaltet beginnend vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt beziehungsweise vom  $\bar{M}$ -Punkt ein Oberflächenzustand ab. Wegen der Dispersionsrelation (2.47) ist die Abspaltung am  $\bar{M}$ -Punkt genau entgegengesetzt zu der am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und in der Mitte der Strecke  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  treten keine Oberflächenzustände auf, da hier die effektive Änderung der Kettenparameter zunehmend kleiner wird, bis sie auf halbem Wege exakt verschwindet und die Spektraldichte eine semielliptische Gestalt annimmt. Das Verhalten am  $\bar{M}$ -Punkt ist identisch mit dem aus unserer früheren numerischen Rechnung [52] in Abbildung 4. Allerdings ist es mit der vorliegenden analytischen Rechnung möglich, die Energieposition und das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände exakt anzugeben. Die lagenabhängige Spektraldichte für einen beliebigen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  kann durch eine Darstellung wie in Abbildung 2.8 erhalten werden, wenn wir die diesem  $\mathbf{k}$ -Punkt entsprechenden Parameter (Gln. (2.51),(2.52)) für die lineare Kette wählen. Betrachten wir die  $\mathbf{k}$ -abhängige Spektraldichte, so erkennen wir, dass die entsprechende Spektraldichte der ersten Lage verschmälert ist, da spektrales Gewicht zum Inneren der Dispersionskurve verlagert wurde.

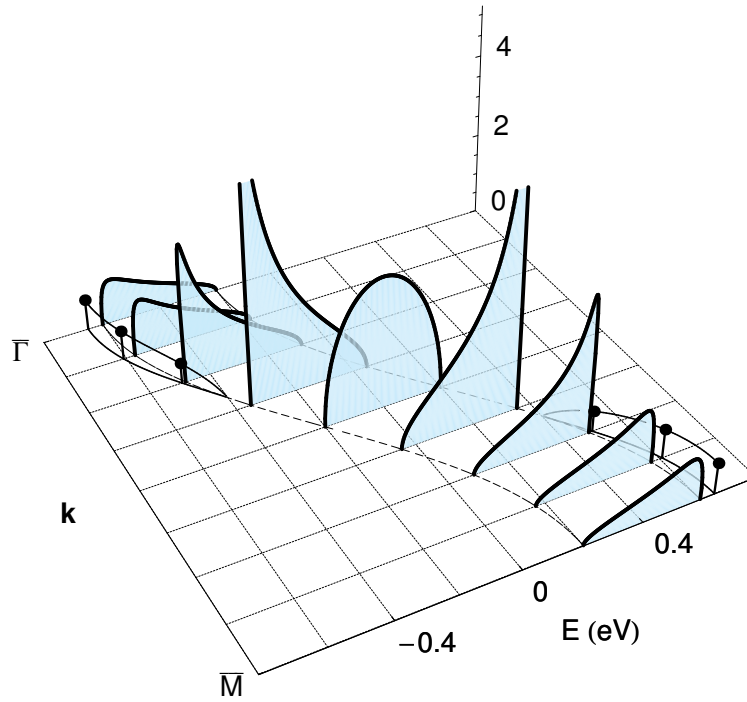


Abbildung 2.11: Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit  $\varepsilon_{\perp} = 1$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$ .

Abbildung 2.11 zeigt die Situation, wenn das „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage um 50% erhöht ist. Der Oberflächenzustand erscheint nun auf der äußeren Seite der Dispersionskurve und folglich ist die lokale Zustandsdichte der ersten Lage verbreitert.

Lassen wir hingegen das „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage unverändert ( $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ) und variieren das „hopping“ zwischen Oberflächenlage und der nächsten Lage um einen Faktor  $\varepsilon_{\perp} = 2.5$ , so erhalten wir Abbildung 2.12. Wegen Gl. (2.48) erfolgt keine wirkliche Modifikation der Form der Spektraldichte in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , sondern lediglich eine starre Verschiebung. Die Gestalt am  $\bar{M}$ -Punkt ist wiederum die gleiche wie in unseren numerischen Rechnungen in Abbildung 2 in [52].

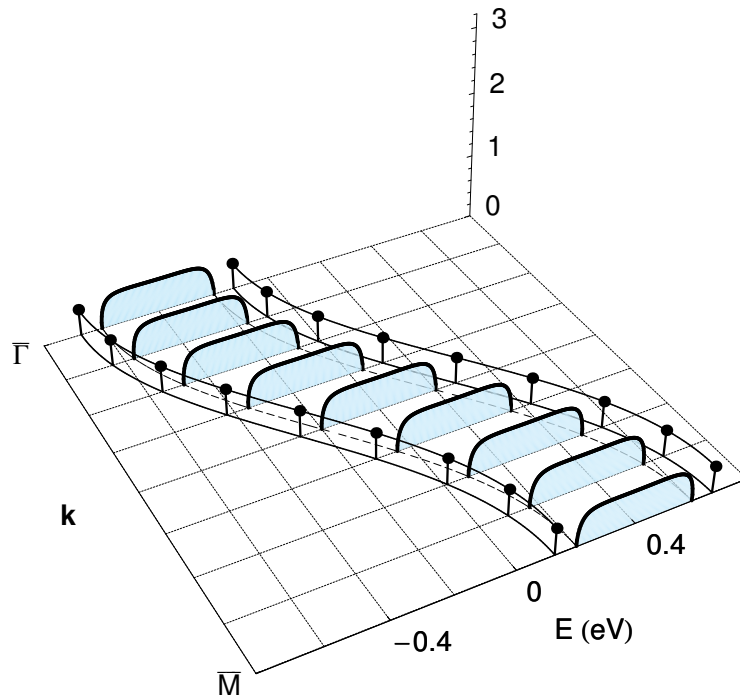


Abbildung 2.12: Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit  $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ,  $\varepsilon_{\perp} = 2.5$ .

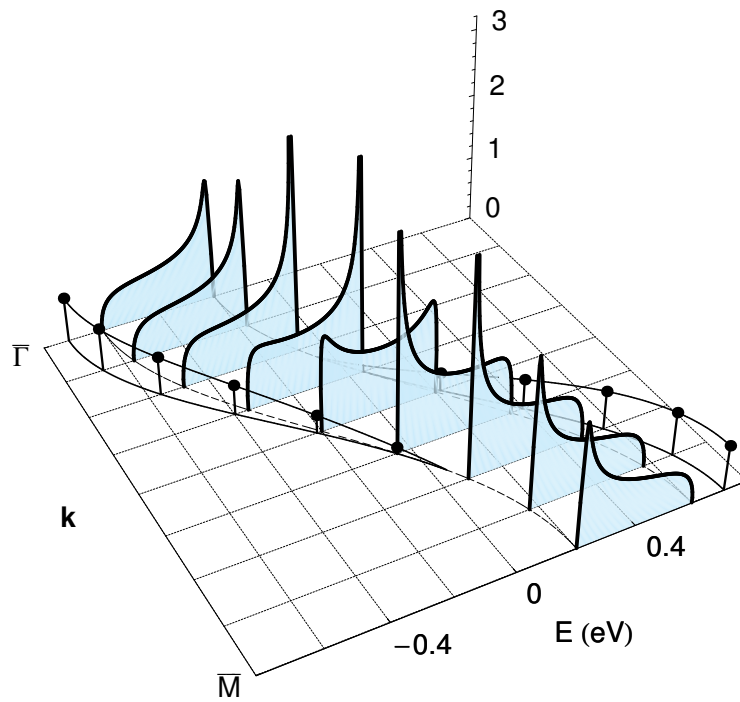


Abbildung 2.13: Wie in Abbildung 2.10, jedoch mit  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$ ,  $\varepsilon_{\perp} = 1.8$ .

Interessanter stellt sich die Situation dar, wenn beide „hopping“-Parameter abgeändert werden, z. B.  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$  und  $\varepsilon_{\perp} = 1.8$ . Dies ist in Abbildung 2.13 gezeichnet. Jetzt existieren in den Bereichen nahe des  $\bar{\Gamma}$ - und  $\bar{M}$ - Punktes genau ein Oberflächenzustand mit hohem spektralem Gewicht auf der äußeren Seite der Dispersionskurve. Im Wellenzahlbereich etwa von  $(0.3, 0.3)$  bis  $(0.7, 0.7)$  sind zwei Oberflächenzustände (je ein akustischer und ein optischer) vorhanden.

Die Abbildung 2.14 zeigt für drei Werte des „hopping“ zwischen der Oberflächenlage und der zweiten Lage das spektrale Gewicht der akustischen und optischen Oberflächenzustände als Funktion des zweidimensionalen Wellenvektors  $\mathbf{k}$  entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Gerade und als Funktion der Modifikation des „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage  $\varepsilon_{\parallel}$ . Die spektralen Gewichte für jedes Paar von  $\varepsilon_{\parallel}$  und  $\varepsilon_{\perp}$  sind abzulesen, wenn wir gedanklich einen Schnitt parallel zur  $\mathbf{k}$ -Achse durchführen.

Im oberen Teil der Abbildung bleibt das „hopping“ zwischen unterschiedlichen Lagen unverändert ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ). Die Schnitte für  $\varepsilon_{\parallel} \in (\frac{3}{4}, \frac{5}{4})$  haben keine Schnittpunkte mit einer der vier hellorange oder hellgrünen Flächen, was bedeutet, dass in diesem Bereich keine Oberflächenzustände existieren. Mit stärkeren Modifikationen des „hopping“ innerhalb der Oberfläche werden die Bereiche in der zweidimensionalen Brillouinzone, in denen Oberflächenzustände auftreten, immer größer und ihr spektrales Gewicht wird ausgeprägter. Im Bereich  $\varepsilon_{\parallel} < \frac{3}{4}$  bekommen wir nahe dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt Oberflächenzustände über dem Volumenband (orange schattierte Fläche) und nahe dem  $\bar{M}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone Oberflächenzustände unterhalb des Volumenbandes (orangehellgrün schattierte Fläche). Diese Situation ist vergleichbar mit der in Abbildung 2.10. Für  $\varepsilon_{\parallel} > \frac{5}{4}$  beobachten wir ähnliches Verhalten, jedoch befinden sich die nahe dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt gelegenen Oberflächenzustände energetisch unterhalb des Volumenbandes und die nahe dem  $\bar{M}$ -Punkt oberhalb des Volumenbandes (siehe Abbildung 2.11).

Im mittleren Teil ist  $\varepsilon_{\perp} = 1.41$  gewählt, also geringfügig kleiner als der kritischen Wert für  $\varepsilon_{\perp} = \sqrt{2}$ , der  $\tilde{h}_2 = 1 - \sqrt{2}$  für die lineare Kette entspricht. Die vier Flächen, die Oberflächenzustände ober- und unterhalb des Volumenbandes darstellen, sind fast über die gesamte Fläche ausgedehnt. Im Grenzfall  $\varepsilon_{\perp} = \sqrt{2}$  verschmelzen die vier Flächen, sodass es an jedem Punkt im  $\mathbf{k}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$ -Parameterraum genau einen Oberflächenzustand gibt, bis auf die Linien  $\varepsilon_{\perp} \equiv 1$  und  $\mathbf{k} \equiv (\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a})$ , wo dessen spektrales Gewicht gerade identisch Null ist. Wird  $\varepsilon_{\perp} > \sqrt{2}$ , so existiert an jedem  $\mathbf{k}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone mindestens ein Oberflächenzustand. Die abgeleiteten Existenzbedingungen gelten auch für die Spektren in unserer früheren Arbeit [52], die im Abschnitt 4.2.1 dargestellt sind.

Im unteren Teil der Abbildung 2.14 ist die Situation für ein stark erhöhtes „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage  $\varepsilon_{\perp} = 1.8 > \sqrt{2}$  dargestellt. Jetzt kreuzen sich die vier Flächen. Für Werte  $0.7 \lesssim \varepsilon_{\parallel} \lesssim 1.3$  gibt es zwei Oberflächenzustände pro  $\mathbf{k}$ -Punkt, für stärkere Änderungen von  $\varepsilon_{\parallel} \lesssim 0.7$  oder  $\varepsilon_{\parallel} \gtrsim 1.3$  existiert nur ein Oberflächenzustand nahe des  $\bar{\Gamma}$  bzw. nahe des  $\bar{M}$ -Punktes und zwei existieren dazwischen (siehe Abbildung 2.13).

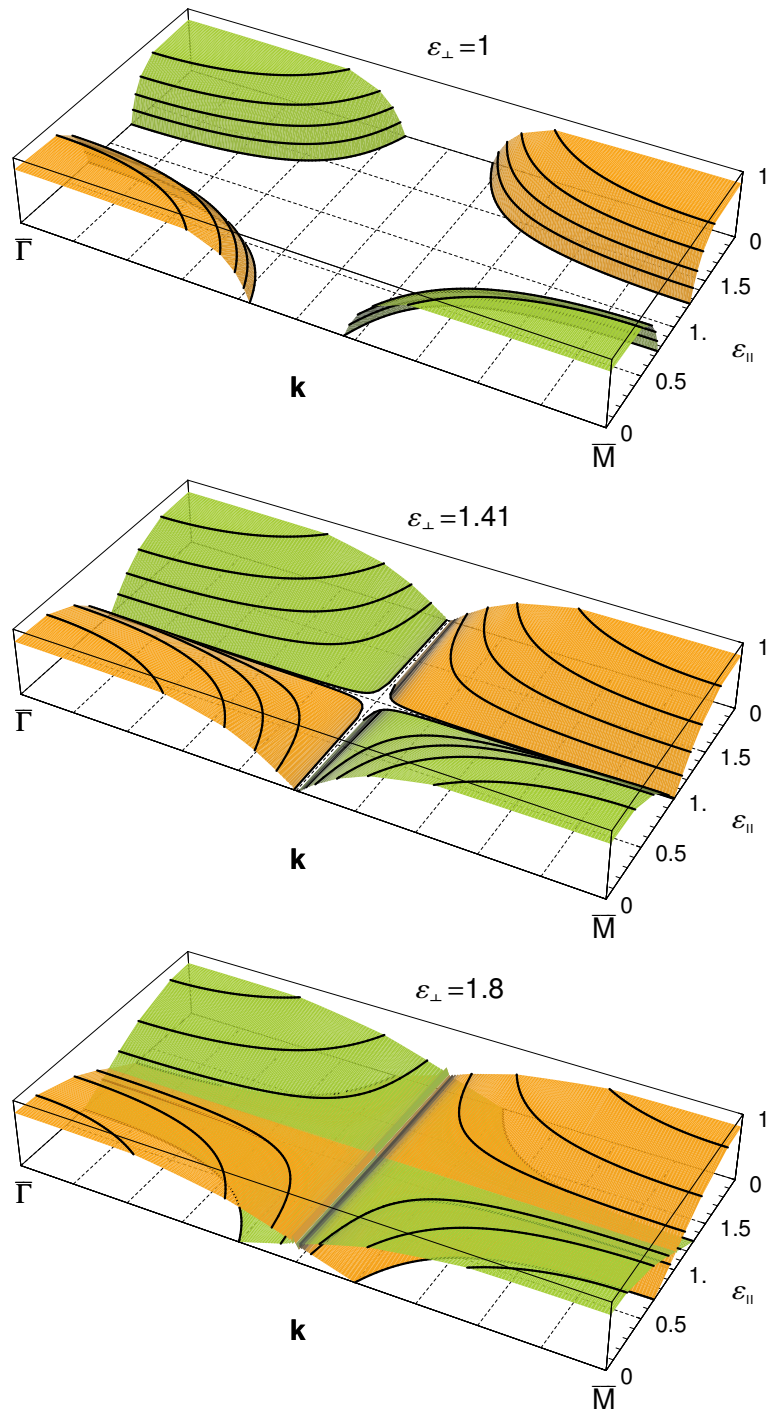


Abbildung 2.14: Spektrales Gewicht der Oberflächenzustände in der ersten Lage für drei verschiedene Werte des „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage  $\epsilon_{\perp} = 1, 1.41, 1.8$  in Abhängigkeit von der Modifikation des „hopping“ innerhalb der Oberflächenebene  $\epsilon_{\parallel} \in (0, 2)$  und vom zweidimensionalen Wellenvektor  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Die hellgrün schattierte Fläche zeigt Oberflächenzustände mit einer Energie unterhalb des Bandes (akustisch) und die orange schattierte Fläche zeigt die oberhalb des Bandes (optisch). Die durchgezogenen Linien sind Höhenlinien bezüglich des spektralen Gewichts mit einem Abstand von 0.2.

### 2.4.2 Die fcc (100)-Oberfläche

In diesem Abschnitt stellen wir ähnliche Untersuchungen wie im vorangegangenen Abschnitt 2.4.1 an. Die Dispersionsrelation ist wiederum im Anhang (A.1.6) als

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 2 \left[ \cos\left((k_x + k_y)\frac{a}{2}\right) + \cos\left((k_x - k_y)\frac{a}{2}\right) \right], \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 2 \left[ \cos(k_x \frac{a}{2}) + \cos(k_y \frac{a}{2}) \right]\end{aligned}\quad (2.53)$$

gegeben. In völlig analoger Weise definieren uns die Gleichungen (2.47), (2.48), (2.49) und (2.50) die effektiven Parameter für jeden  $\mathbf{k}$ -Vektor. Eine Besonderheit im Fall dieser Ober-

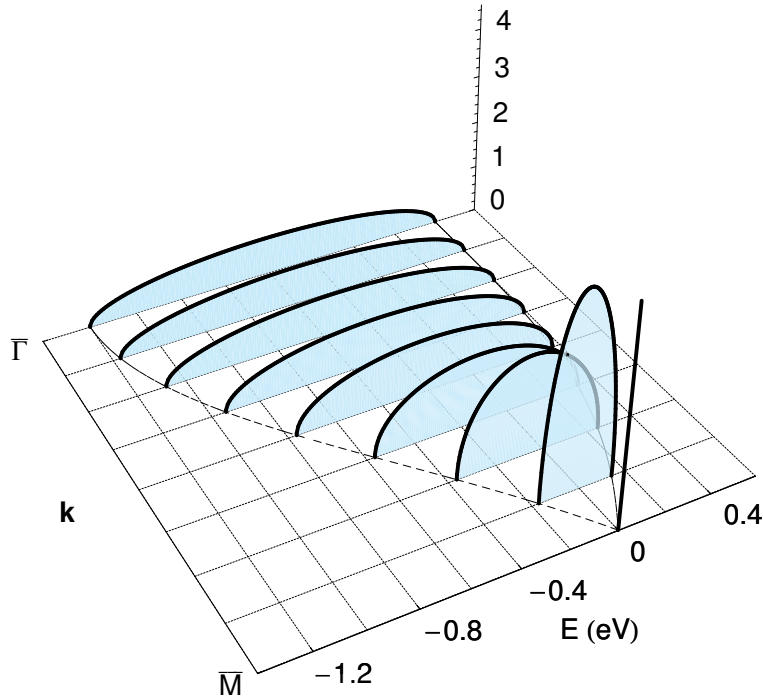


Abbildung 2.15: Spektraldichte der fcc(100)-Oberflächenlage mit  $\varepsilon_{\perp} = 1$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 1$  in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$  für die  $\overline{\Gamma\overline{M}}$ -Richtung.

fläche ist jedoch, dass am  $\overline{M} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ -Punkt die Bandbreite sowohl in der ersten Lage als auch in allen anderen Lagen wegen Gl. (2.48) verschwindet ( $\gamma(\overline{M}) = \gamma(\overline{M}) = 0$ ). Bei uniformem „hopping“ ( $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 1$ ) ergibt sich das Bild in Abbildung 2.15. Am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt ist die Bandbreite 1.6 eV. Diese nimmt dann zum  $\overline{M}$ -Punkt ab. Der Bandschwerpunkt verschiebt sich um 0.8 eV.

Erhöhen wir die Kopplung innerhalb der Oberflächenlage stark ( $\varepsilon_{\parallel} = 2.5$ ), können in Abbildung 2.16 auch für die fcc(100)-Oberfläche Oberflächenzustände unterhalb des Volumenbandes gesehen werden. Diese haben am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt das größte spektrale Gewicht (0.5556) und verschwinden in Richtung des  $\overline{M}$ -Punktes. Solange kein Oberflächenzustand existiert, ist das spektrale Gewicht innerhalb des Volumenbandbereichs identisch Eins. In dem Maße, wie sich die Bandbreite verringert, nimmt folglich die Höhe zu, bis am  $\overline{M}$ -Punkt ein  $\delta$ -Peak mit dem Gewicht Eins entsteht.



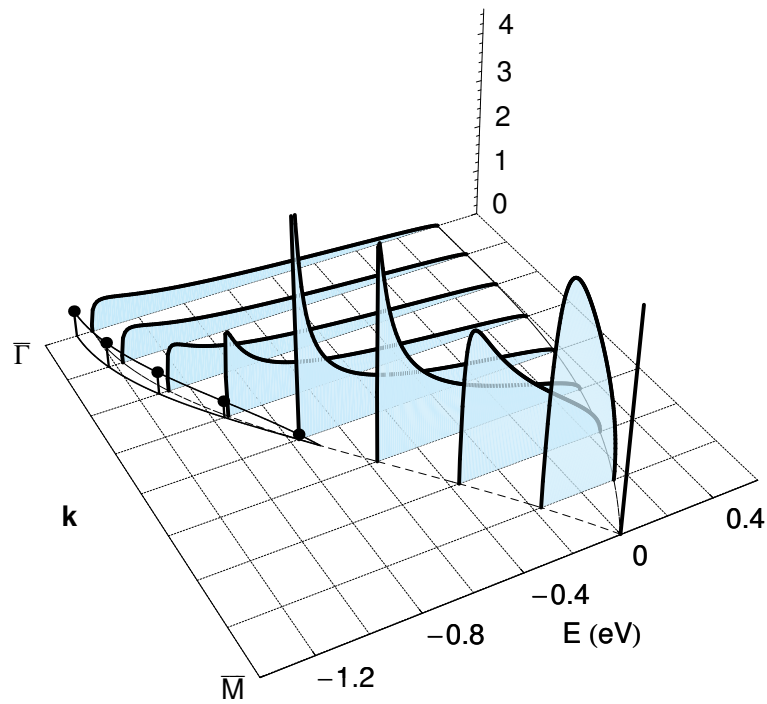


Abbildung 2.16: Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit  $\varepsilon_{\perp} = 1$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 2.5$ .

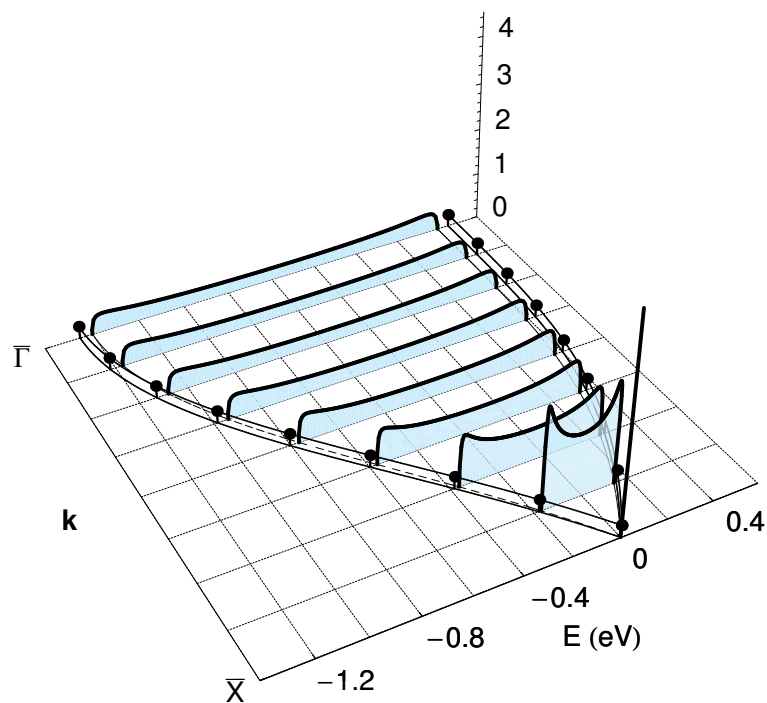


Abbildung 2.17: Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit  $\varepsilon_{\perp} = 1.75$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 1$ .

Wird hingegen die Kopplung zwischen erster und zweiter Lage wie in Abbildung 2.17 erhöht ( $\epsilon_{\perp} = 1.75$ ), so tauchen symmetrisch zum jeweiligen Bandschwerpunkt ober- und unterhalb Oberflächenzustände mit einem spektralen Gewicht von jeweils 0.2576 auf. Dieses bleibt konstant entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Linie, lediglich die Bandbreite des Volumenbandbereichs und damit der energetische Abstand der Oberflächenzustände ändert sich von 0.053 eV am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf Null am  $\bar{M}$ -Punkt.

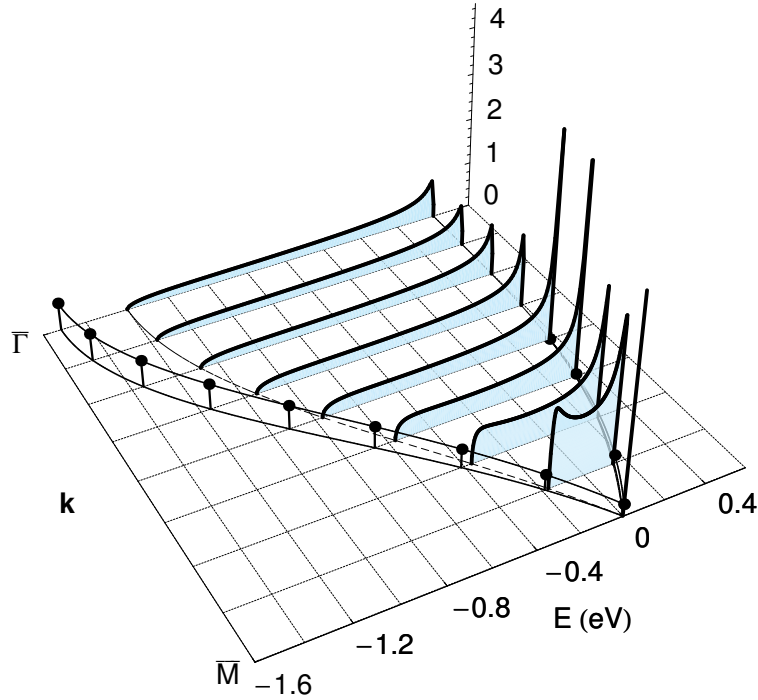


Abbildung 2.18: Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit  $\epsilon_{\perp} = 1.75$ ,  $\epsilon_{\parallel} = 2.5$ .

Die in Abbildung 2.18 dargestellte Situation gestaltet sich etwas komplizierter. Hier wurde sowohl das „hopping“ innerhalb der Oberflächenebene ( $\epsilon_{\parallel} = 1.75$ ) als auch das zwischen erster und zweiter Lage ( $\epsilon_{\perp} = 2.5$ ) erhöht. Im gesamten gezeigten  $\mathbf{k}$ -Bereich existiert ein Oberflächenzustand unterhalb des Bandes. Dieser besitzt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt sein größtes spektrales Gewicht (0.601). Nahe dem  $\bar{M}$ -Punkt existieren zwei Oberflächenzustände mit etwa gleichem spektralem Gewicht (je 0.258). Mit zunehmendem Abstand nimmt das Gewicht des akustischen zu, während sich das des optischen reduziert und etwa auf halbem Wege zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  verschwindet. Infolge von  $\epsilon_{\perp}$  erfolgt eine Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigeren Energien im Vergleich zum Volumenband oder der Situation in Abbildung 2.15.

In Abbildung 2.19 wurde das „hopping“ innerhalb der Oberflächenebene reduziert ( $\epsilon_{\perp} = 0.5$ ) und zwischen der ersten und der zweiten Lage wie im vorhergehenden Fall ( $\epsilon_{\parallel} = 1.75$ ) gewählt. Dann wird spektrales Gewicht hin zu höheren Energien verschoben. Hier existieren für alle  $\mathbf{k}$ -Werte zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  genau zwei Oberflächenzustände. In unmittelbarer Nähe des  $\bar{M}$ -Punktes haben beide je ein Gewicht von 0.258, diesmal nimmt jedoch das Gewicht des optischen Oberflächenzustands bis zu 0.385 am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu, das Gewicht des akustischen ist dort 0.130.

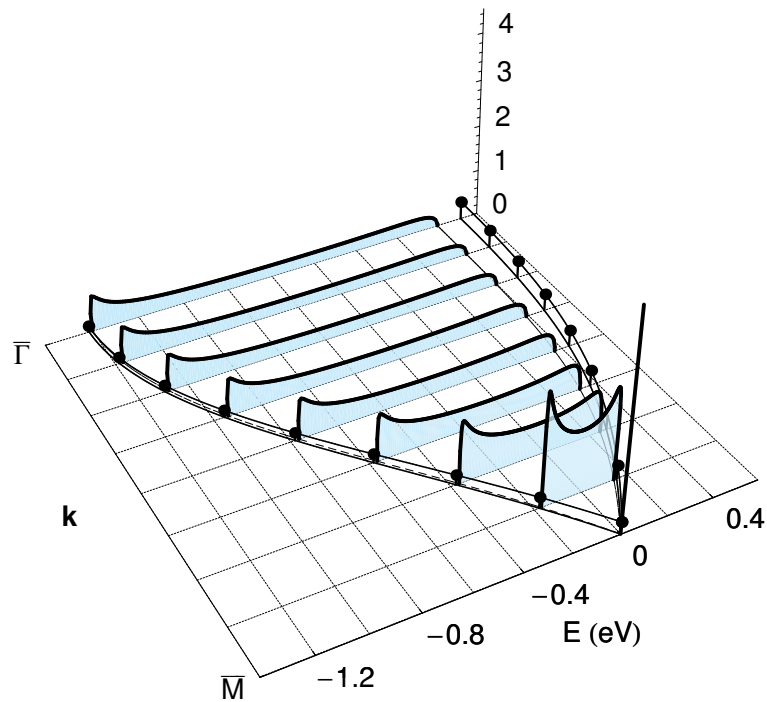


Abbildung 2.19: Wie in Abbildung 2.15, jedoch mit  $\varepsilon_{\perp} = 0.5$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 1.75$ .

Der  $\bar{M}$ -Punkt ist in allen Darstellungen in gewisser Weise singulär, da hier die Bandbreite identisch Null ist. Die Darstellung der Oberflächenzustände an diesem Punkt ist als die im Limes gegen  $\bar{M} + 0$  zu verstehen, da am  $\bar{M}$ -Punkt keine wohldefinierten Oberflächenzustände mehr existieren.

# Kapitel 3

## Das Modell

In diesem Kapitel werden einige benötigte mathematische Konzepte, wie das der Green-Funktionen, und verschiedene Modelle zur Beschreibung von Magnetismus vorgestellt. Für das Kondogitter-Modell werden exakte Aussagen und Grenzfälle dargelegt.

### 3.1 Greensche Funktion und Spektraldichte

#### 3.1.1 Greensche Funktion

In der theoretischen Physik hat sich das Konzept der „Greenschen Funktionen“ als erfolgreich erwiesen. Der Name geht auf die Verwendung von Integralkernen zur Lösung von Differentialgleichungen durch G. Green bereits im Jahre 1820 zurück. Der Vorteil dieses Konzepts besteht in dem natürlichen (näherungsweisen) Zugang zu Erwartungswerten und Korrelationsfunktionen ohne explizite Verwendung der entsprechenden Zustandsumme. An dieser Stelle wird nur ein bescheidener Überblick gegeben, zum genaueren Verständnis werden die Bücher [53] oder [54] empfohlen. Die Greensche Funktion kann in verschiedenen Varianten definiert werden.

Die *kausale* Greensche Funktion ist als thermodynamischer Mittelwert des zeitgeordneten Produkts gegeben:

$$G_{AB}^c = G_{AB}^c(t, t') = \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle^c = -i \langle T_\epsilon (A(t) B(t')) \rangle, \quad (3.1)$$

wobei der Wicksche Zeitordnungsoperator durch

$$T_\epsilon (A(t) B(t')) = \Theta(t - t') A(t) B(t') + \epsilon \Theta(t' - t) B(t') A(t) \quad (3.2)$$

mit (3.6) gegeben ist.

Die *retardierte* und die *avancierte* Greensche Funktion sind als thermodynamischer Erwartungswert des Kommutators ( $\epsilon = 1$ ) oder Antikommutators ( $\epsilon = -1$ ) aus zwei Operatoren  $A$  und  $B$  zu verschiedenen Zeiten definiert:

$$G_{AB}^{\text{ret}}(t, t') = \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle^{\text{ret}} = -i \Theta(t - t') \langle [A(t), B(t')]_{-\epsilon} \rangle, \quad (3.3)$$

$$G_{AB}^{\text{av}}(t, t') = \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle^{\text{av}} = i \Theta(t' - t) \langle [A(t), B(t')]_{-\epsilon} \rangle. \quad (3.4)$$

$\langle \dots \rangle$  ist dabei der thermodynamische Erwartungswert in der großkanonischen Gesamtheit:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left( e^{-\beta(H-\mu N)} \dots \right), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.5)$$

wobei  $H$  der Hamiltonoperator des Systems,  $\mu$  das chemische Potential und  $N$  der Teilchenzahloperator und  $\Theta$  die Stufenfunktion sind:

$$\Theta(t-t') = \begin{cases} 1 & : t > t' \\ 0 & : t < t' \end{cases}. \quad (3.6)$$

Wird die Art der Greenfunktion in dieser Arbeit nicht näher benannt, so handelt es sich um die retardierte Greensche Funktion.

$A(t)$  und  $B(t')$  seien Operatoren in Heisenberg-Darstellung

$$A(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} A(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t}. \quad (3.7)$$

Differenzieren wir (3.7) partiell nach  $t$ , so erhalten wir:

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = [A, \mathcal{H}]_-(t). \quad (3.8)$$

Mit Hilfe dieser Relation kann die *Bewegungsgleichung* der Greenfunktion  $G_{AB}(t, t')$  aufgestellt werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_{AB}^\alpha(t, t') = \hbar \delta(t-t') \langle [A, B]_{-\varepsilon} \rangle + \langle \langle [A, \mathcal{H}]_-(t); B(t') \rangle \rangle^\alpha \quad (3.9)$$

mit  $\alpha = \text{ret, av oder c}$ . Die Bewegungsgleichung (3.9) besitzt für die kausale, retardierte und avancierte Greenfunktion rein äußerlich die gleiche Gestalt, jedoch sind die Randbedingungen zu deren Lösung verschieden:

$$G_{AB}^{\text{ret}}(t, t') = 0 \quad \text{für } t < t', \quad (3.10a)$$

$$G_{AB}^{\text{av}}(t, t') = 0 \quad \text{für } t > t', \quad (3.10b)$$

$$G_{AB}^{\text{c}}(t, t') = \begin{cases} -i \langle A(t-t') B(0) \rangle & \text{für } t > t', \\ -i \langle B(0) A(t-t') \rangle & \text{für } t < t'. \end{cases} \quad (3.10c)$$

Die Bewegungsgleichung (3.9) enthält auf der rechten Seite mit  $\langle \langle [A, \mathcal{H}]_-(t); B(t') \rangle \rangle$  eine neue Greensche Funktion, die in der Regel komplizierter ist. Für diese kann wiederum in analoger Weise eine neue (höhere) Bewegungsgleichung gemäß (3.9) formuliert werden. Im Allgemeinen resultiert aus dieser Prozedur ein gekoppeltes Gleichungssystem immer komplizierterer Gleichungen für immer neue Greensche Funktionen. Durch geeignete Näherungen auf einer gewissen Stufe dieser Gleichungshierarchie kann jedoch ein geschlossenes Gleichungssystem erhalten werden.

Oft ist es nützlich, die Greensche Funktion in der Energiedarstellung zu verwenden:

$$G_{AB}^\alpha(t, t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G_{AB}^\alpha(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t')}, \quad (3.11)$$

da die Bewegungsgleichung (3.9) in dieser Darstellung keine Differentialgleichung mehr ist:

$$EG_{AB}^\alpha(E) = \hbar \langle [A, B]_{-\varepsilon} \rangle + \langle \langle [A, \mathcal{H}]_{-}; B \rangle \rangle_E^\alpha. \quad (3.12)$$

Die retardierte Greenfunktion  $G_{AB}^{\text{ret}}(E)$  ist in die *obere*, die avancierte  $G_{AB}^{\text{av}}(E)$  in die *untere* Halbebene analytisch fortsetzbar. Wir definieren eine einheitliche Greenfunktion in der komplexen Energieebene:

$$\tilde{G}_{AB}(E) = \begin{cases} G_{AB}^{\text{ret}}(E) & \text{für } \Im E > 0, \\ G_{AB}^{\text{av}}(E) & \text{für } \Im E < 0. \end{cases} \quad (3.13)$$

### 3.1.2 Spektraldichte

Eine zentrale Rolle in diesem Konzept spielt auch die *Spektraldichte*. Sie ist als Erwartungswert des Kommutators ( $\varepsilon = 1$ ) oder Antikommutators ( $\varepsilon = -1$ ) der Operatoren  $A(t)$  und  $B(t')$  definiert:

$$S_{AB}(t, t') = \frac{1}{2\pi} \langle [A(t), B(t')]_{-\varepsilon} \rangle. \quad (3.14)$$

Anders als bei der Definition der Greenschen Funktion (3.3) ist die Zeitordnung ( $t > t'$ ) nicht vorgeschrieben. Die Spektraldichte hängt unmittelbar mit der Greenschen Funktion  $\tilde{G}_{AB}(E)$  zusammen:

$$S_{AB}(E) = \frac{i}{2\pi} (\tilde{G}_{AB}(E + i0^+) - \tilde{G}_{AB}(E - i0^+)). \quad (3.15)$$

Im Fall reellwertiger Spektraldichten  $S_{AB}(E)$  können diese direkt aus dem Imaginärteil der Greenfunktion erhalten werden:

$$S_{AB}(E) = \mp \frac{1}{\pi} \Im G_{AB}^{\text{ret}}(E). \quad (3.16)$$

Das sogenannte *Spektraltheorem* liefert eine Beziehung zwischen einer Korrelationsfunktion  $\langle A(t)B(t') \rangle$  und der Greenfunktion  $\tilde{G}_{AB}$ :

$$\langle B(t')A(t) \rangle = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{S_{AB}(E)}{e^{\beta E} - \varepsilon} e^{\frac{i}{\hbar} E(t-t')} + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon)D. \quad (3.17)$$

Im Fall der Kommutator-Spektraldichte  $S_{AB}(E)$  ( $\varepsilon = 1$ ) muss noch eine energieunabhängige Konstante  $D$  addiert werden. Diese wird aus dem analytischen Verhalten der zugehörigen Antikommutator-Greenfunktion ( $\varepsilon = -1$ ) bei  $E = 0$  gewonnen (Details in [53], [54]):

$$\lim_{E \rightarrow 0} E \tilde{G}_{AB}^{\varepsilon=-1}(E) = 2\hbar D. \quad (3.18)$$

Um physikalische Eigenschaften eines makroskopischen Systems zu beschreiben, sind gerade diese Korrelationsfunktionen oder Erwartungswerte von Bedeutung. Durch geeignete Wahl der Operatoren in der Greenfunktion kann das Spektraltheorem gerade die interessierenden Größen liefern.

Um die unvermeidbaren Näherungen in der Hierarchie von Greenschen Funktionen für unser Problem zu optimieren, wird die *Momentenmethode* (MCDA Moment-conserving decoupling approximation [55]) verwendet. Hier sollen lediglich die Momente der Spektraldichte  $S_{AB}(E)$  definiert werden. Das  $n$ -te Moment der Spektraldichte ist gegeben durch:

$$M_{AB}^{(n)} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE E^n S_{AB}(E). \quad (3.19)$$

Eine alternativer aber äquivalenter Ausdruck für die Momente der Spektraldichte kann mit (3.8) und (3.14) gefunden werden:

$$M_{AB}^{(n)} = \left\langle \left[ \underbrace{\left[ \dots [A, \mathcal{H}]_-, \mathcal{H}]_- \dots \mathcal{H}]_-}_{(n-k)\text{-fach}}, \underbrace{\left[ \mathcal{H}, \dots [\mathcal{H}, B]_- \dots \right]_-}_{k\text{-fach}} \right]_{-\varepsilon} \right\rangle, \quad (3.20)$$

wobei  $0 \leq k \leq n$  und  $n, k \in \mathbb{N}$ .

Im Gegensatz zur Darstellung (3.19) birgt diese den Vorteil, dass die Momente der Spektraldichte direkt aus dem Hamiltonoperator berechnet werden können, ohne dass dazu die Spektraldichte bekannt sein muss.

Weitere Bedeutung erhalten die Momente der Spektraldichte, da sie in der Hochenergieentwicklung der Spektraldichte als Koeffizienten wieder auftreten. Die Spektraldarstellung der Greenschen Funktion ist:

$$G_{AB}^{\text{ret}}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{S_{AB}(\omega)}{E - \omega + i0^+}. \quad (3.21)$$

Wird diese für große Energien ( $E \rightarrow \infty$ ), also in  $\frac{1}{E} \rightarrow 0$  entwickelt, ergibt sich:

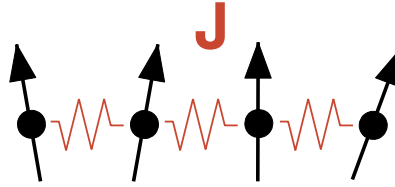
$$G_{AB}^{\text{ret}}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hbar}{E^{n+1}} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^n S_{AB}(\omega) = \hbar \sum_{n=0}^{\infty} \frac{M_{AB}^{(n)}}{E^{n+1}}. \quad (3.22)$$

## 3.2 Modelle zur Beschreibung von Magnetismus

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über theoretische Modelle zur Beschreibung von kollektivem Magnetismus in Festkörpern gegeben und die Auswahl des Modells für unsere Materialklasse motiviert. Für eine detailliertere Einführung empfehlen wir die zwei Bände von W. Nolting [56, 57].

Die Ursache für kollektive magnetische Ordnung sowohl ferro-, ferri- als auch antiferromagnetischer Art unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$  (Curie-Temperatur) bzw.  $T_N$  (Néel-Temperatur) ist die Austauschwechselwirkung, also letztlich ein Teil der allgemeinen Coulomb-Wechselwirkung. Die Austauschwechselwirkung kann „direkter“ Art sein, wenn sie von den Überlapp-Integralen der Wellenfunktionen der beteiligten magnetischen Ionen herrührt oder „indirekter“ Art, wenn die Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen über Elektronen des Leitungsbandes (RKKY-Wechselwirkung [58, 59, 60]) oder Ionen ohne resultierendes magnetisches Moment (Superaustausch, Doppelaustausch [61]) vermittelt wird.

### 3.2.1 Das Heisenberg-Modell



Das Heisenberg-Modell beschreibt eine effektive Kopplung zwischen den lokalisierten Momenten, die über einen direkten oder auch indirekten Austauschmechanismus mit einander wechselwirken. Diese Situation ist am besten in den magnetischen Isolatoren EuO, EuS, EuTe, RbMnF<sub>3</sub>, MnO, ... realisiert. Das Modell wird jedoch auch erfolgreich zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens von metallischen 4f-Systemen wie Gd angewendet. Das Heisenberg-Modell [62] wurde 1928 begründet und gilt als eines der gründlichsten untersuchten und anschaulichsten Modelle des Magnetismus. Der Hamiltonoperator ist die Summe über die durch eine effektive Kopplung  $J_{ij}$  verbundenen lokalisierten magnetischen Momente  $\mathbf{S}_i$  und  $\mathbf{S}_j$ :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (3.23)$$

Die lokalisierten Momente  $\mathbf{S}_i$  und  $\mathbf{S}_j$  sind Spins im quantenmechanischen Sinn, d.h. sie erfüllen die bekannten Kommutatorrelationen (B.1.15)

$$[\mathbf{S}_i^\alpha, \mathbf{S}_j^\beta]_- = i\hbar \delta_{ij} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \mathbf{S}_i^\gamma. \quad (3.24)$$

Häufig wird dieses Modell unter Verwendung der Stufenoperatoren  $S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$  in folgender Weise formuliert:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z \right]. \quad (3.25)$$

Dieses Modell beschreibt näherungsweise einen Anteil der im Festkörper auftretenden verallgemeinerten Coulomb-Wechselwirkung [63].  $J_{ij} > 0$  charakterisiert die ferromagnetische Kopplung. In diesem Fall ist für die Temperatur  $T = 0$  der exakte Grundzustand (parallele Ausrichtung aller Spins) bekannt. Kollektive magnetische Anregungen aus diesem werden als Magnonen oder auch Spinwellen bezeichnet. Für Temperaturen nahe Null kann die renormierte Spinwellen-Näherung von Dyson [64, 65] als gute Näherung angesehen werden.

Im Fall einer antiferromagnetischen Kopplung ( $J_{ij} < 0$ ) ist der exakte Grundzustand nicht bekannt, insbesondere ist der Néel-Zustand (in dem alle Untergitter ferromagnetisch gesättigt sind) nicht der Grundzustand.

### 3.2.2 Das Ising-Modell

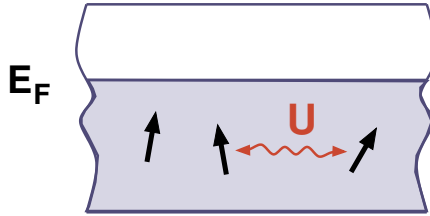
Das Ising-Modell [66] berücksichtigt im Gegensatz zum Heisenbergmodell nicht das Skalarprodukt der Spinoperatoren in Gl. (3.23), sondern nur die Kopplung der  $z$ -Komponente des Spins. Der Hamiltonoperator ist durch

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (3.26)$$



gegeben. Insofern stellt es eine Spezialisierung des Heisenbergmodells dar. Seine Bedeutung resultiert vor allem daher, dass es das einzige realistische Vielteilchenmodell ist, das mathematisch exakt (zumindest in der Dimension 1 und 2) gelöst werden kann, und einen Phasenübergang (zumindest in der Dimension 2 und 3) zeigt. Das Ising-Modell kann auch als Modell klassischer Spins aufgefasst werden. Da lediglich die  $z$ -Komponente der Spins im Modell widerspiegelt wird, wird die Anwendung des Modells vorwiegend bei magnetischen Systemen mit starker uniaxialer Symmetrie, wie  $\text{CoCs}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CoRb}_3\text{Cl}_5$  erfolgversprechend sein. Das Modell findet auch in weiteren Gebieten der Physik, sowie der Informatik und Biologie Verbreitung, wenn es um die Beschreibung des statistischen Verhaltens zweier Komponenten geht.

### 3.2.3 Das Hubbard-Modell



Eine Materialklasse, die mit obigen Modellen nicht beschrieben werden kann, sind die Bandmagneten, wie Fe, Co, Ni. Hier führt die Korrelation der Bandelektronen zu kollektiver magnetischer Ordnung, nicht die Existenz lokalisierter Momente. J. Hubbard formulierte in seinen Arbeiten [67, 68, 69] ab 1963 ein Modell, das einen Aspekt der Coulomb-Wechselwirkung von itineranten Elektronen beschreibt. Der Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}, \quad (3.27)$$

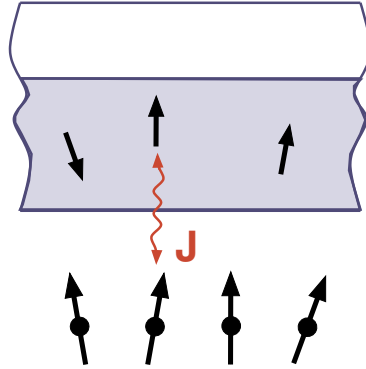
wobei  $T_{ij}$  die Bloch-Energien in der „tight binding“-Näherung darstellen und  $U$  die lokale Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedenen Spins  $\sigma$  ist. Der Operator  $a_{i\sigma}^{\dagger}$  ( $a_{i\sigma}$ ) erzeugt (vernichtet) ein Elektron am Gitterplatz  $i$  mit dem Elektronenspin  $\sigma$ . Der Operator  $n_{i\sigma}$  ist der Besetzungszahloperator.

Die Coulomb-Wechselwirkung findet nur dann Beachtung, wenn sich zwei Elektronen am gleichen Gitterplatz aufhalten. Im Hubbard-Modell ist das Wechselspiel zwischen kinetischer Energie und Bandstruktur auf der einen Seite und Coulomb-Wechselwirkung auf der anderen unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips abgebildet. Trotz der einfachen Struktur des Modells ist eine exakte Lösung bisher nicht möglich. Eine sehr populäre Näherung des Hubbard-Modells stellt die Molekularfeld-Näherung dar, die das bereits von Stoner [70, 71, 72] phänomenologisch begründete Modell liefert. Im Rahmen dieser Näherung kann auch ein einfaches Kriterium für die Existenz spontaner ferromagnetischer Ordnung – das „Stoner-Kriterium“ – abgeleitet werden:

$$1 \leq U \rho_0(E_{\text{Fermi}}), \quad (3.28)$$

welches lediglich die Zustandsdichte an der Fermikante berücksichtigt. Trotz der Schlichtheit des Kriteriums liefert es in der Tendenz richtige Aussagen.

### 3.2.4 Das Kondogitter-Modell



Der Hamiltonoperator des Kondogitter-Modells beinhaltet nun sowohl itinerante als auch lokalisierte Elektronen:

$$H_{\text{Kondo}} = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - \frac{J}{\hbar} \sum_i \sigma_i S_i, \quad (3.29)$$

wobei  $\sigma_i$  der Spin eines itineranten Elektrons und  $S_i$  das Spinnmoment gebildet von den lokalisierten Elektronen am Gitterplatz  $i$  sind.  $J$  beschreibt eine effektive Wechselwirkung, die eine direkte Kopplung zwischen beiden Elektronengruppen bewirkt. Dieses Modell ist also geeignet für Materialien mit lokalisierten Momenten (schmalen oder fast dispersionsfreien z.B. 4f-Bändern) in Kombination mit Elektronen in fast freien Bändern (mit s- oder p-Charakter).

Ist die Kopplung  $J > 0$  positiv, so spricht man vom *ferromagnetischen* Kondogitter-Modell, das oft auch sf-Modell oder df-Modell genannt wird. Für positive Kopplung wird die parallele Ausrichtung des Elektronenspins  $\sigma_i$  zum lokalisierten Spin  $S_i$  bevorzugt.

Entsprechend liefert  $J < 0$  das *antiferromagnetische* Kondogitter-Modell, welches meist gemeint ist, wenn nur vom Kondogitter-Modell gesprochen wird. Hier wird die antiparallele Ausrichtung begünstigt.

## 3.3 Das sf-Modell

Für die umfassende Beschreibung der magnetischen Halbleiter EuO und EuS ist eine Kombination aus dem Heisenberg-Modell (Abschnitt 3.2.1) (zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens des 4f-Systems) und dem ferromagnetischen Kondogitter-Modell (zur Beschreibung der Wechselwirkung der itineranten Leitungsbandelektronen mit den lokalisierten Momenten) geeignet. Wir werden die weiteren Ausführungen auf dieses Modell konzentrieren.

Das Modell wurde ursprünglich für itinerante Elektronen mit s-Symmetrie formuliert, wobei die lokalisierten Momente von den f-Elektronen stammen. Für die Erörterung der grundlegenden Eigenschaften des Modells in diesem Kapitel, sowie der Modellfilme im Kapitel 4 wollen wir an dieser Einbanddarstellung (s-Band) festhalten. Bei der Berechnung der Realstrukturen im Kapitel 5 wird jedoch eine Verallgemeinerung auf die Mehrbandsituation (p-Bänder) nötig.

Der hier betrachtete Hamiltonoperator besteht aus den folgenden vier Anteilen:

$$H = H_s + H_U + H_{sf} + H_f. \quad (3.30)$$

$H_s$  beschreibt die kinetische Energie der s-Elektronen:

$$H_s = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}, \quad (3.31)$$

wobei  $T_{ij}$  das „hopping“-Integral zwischen den Gitterplätzen  $\mathbf{R}_i$  und  $\mathbf{R}_j$  ist,  $c_{i\sigma}^+$  Erzeugungs- bzw.  $c_{j\sigma}$  der Vernichtungsoperator im Sinne der zweiten Quantisierung ist. Im Fall der von uns geplanten Rechnungen ist das Leitungsband nicht gefüllt ( $n = 0$ ), sodass keine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den s-itineranten Elektronen berücksichtigt werden muss.

$H_U$  als Hubbard-Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen itineranten s-Elektronen verschiedener Spins (siehe Unterabschnitt 3.2.3):

$$H_U = \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}. \quad (3.32)$$

Dieser Beitrag ist hier grau geschrieben, da er für den Fall des leeren Leitungsbandes  $n = 0$ , der bei den magnetischen Halbleitern EuS und EuO vorliegt und den wir den Kapitel 4 und 5 untersuchen, wegfällt.

$H_{sf}$  repräsentiert die effektive Kopplung des Spins der itineranten s-Elektronen mit den lokalen Momenten, gebildet durch die f-Elektronen:

$$H_{sf} = -\frac{J}{\hbar} \sum_i \sigma_i \mathbf{S}_i, \quad (3.33)$$

wobei  $J$  die Stärke der effektiven Kopplung zwischen dem Spin  $\sigma_i$  eines s-Elektrons und dem f-Spin  $\mathbf{S}_i$  am Gitterplatz  $\mathbf{R}_i$  ist. Wir verwenden die Schreibweise der zweiten Quantisierung und erhalten:

$$H_{sf} = -\frac{J}{2} \sum_i \left( S_i^z (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) + S_i^+ c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} + S_i^- c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} \right) \quad (3.34)$$

mit

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}; \quad S_i^\pm = S_i^x \pm S_i^y; \quad \sigma_i^\pm = \hbar c_{i\uparrow(\downarrow)}^+ c_{i\downarrow(\uparrow)}; \quad \sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}. \quad (3.35)$$

Der erste Term in Gl. (3.34) ist eine *Ising*-artige Wechselwirkung, während die Terme mit  $S_i^+$  und  $S_i^-$  Spinaustauschprozesse anzeigen.

$H_f$  steht für die Wechselwirkung der lokalen Momente der f-Spins. Diese kann am besten mit dem Heisenberg-Modell (vergleiche Abschnitt 3.2.1) beschrieben werden. Der zugehörige Hamiltonoperator ist:

$$H_f = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.36)$$

wobei  $J_{ij}$  die Stärke der Heisenbergwechselwirkung zwischen Spins  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$  an den Gitterplätzen  $\mathbf{R}_i$ ,  $\mathbf{R}_j$  angibt.

Das sf-Modell wurde in dieser Gestalt Gl. (3.30) bereits 1951 von Zener [61] erwähnt und ist in vielen weiteren Arbeiten [59, 60] zu finden. Die angegebene Form des Hamiltonoperators Gl. (3.30) ist sehr einfach gehalten und beschreibt einen ferromagnetischen Halbleiter mit nur einem s-Band. Im Kapitel 4 wird dieses Modell verwendet, um Modellfilme und Oberflächenzustände zu untersuchen. Daran anschließend wird im Kapitel 5 das Modell von den s-Elektronen auf die Multibandsituation der 5d-Elektronen übertragen und auch auf Filmgeometrien angewendet, bis schließlich eine realistische Beschreibung für Europiumoxid- und Europiumsulfidfilme erreicht werden kann.

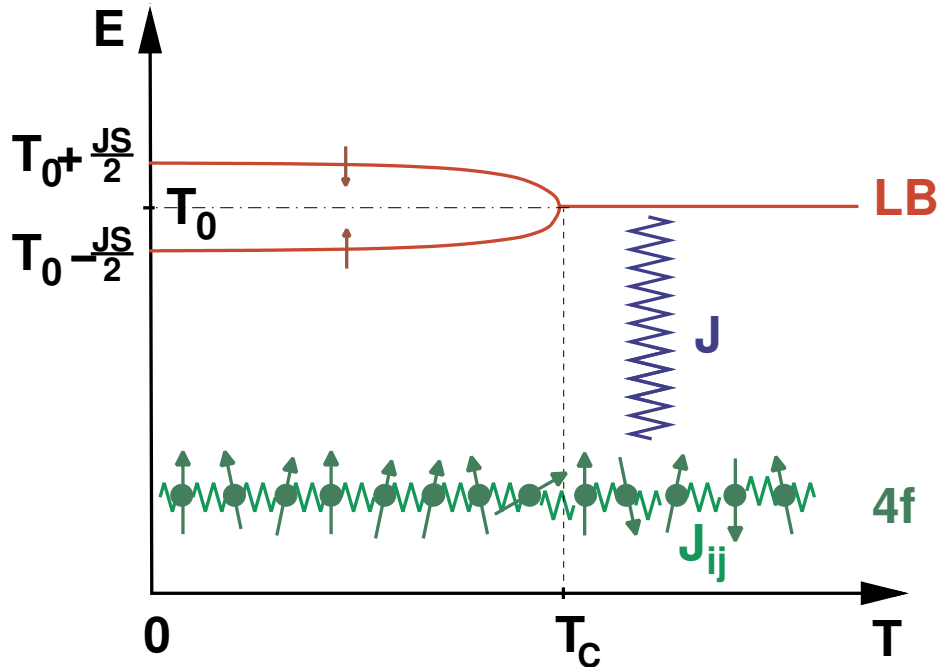


Abbildung 3.1: Schematische Erklärung des sf-Modells in der „mean-field“-Näherung.

Die schematische Darstellung des sf-Modells in Abbildung 3.1 soll das prinzipielle Zusammenwirken der Komponenten des Modells illustrieren. Die dunkelgrün gezeichneten f-Spins seien bei der Temperatur  $T = 0$  in ferromagnetischer Sättigung (aufgrund der ferromagnetischen direkten Kopplung in  $H_f$ ), mit zunehmender Temperatur reduziert sich diese Ordnung, bis bei der Curie-Temperatur  $T_C$  die Magnetisierung verschwindet. Die hellgrünen Federn symbolisieren den Heisenbergartigen Austausch zwischen den lokalisierten f-Spins. Die Magnetisierung des f-Spinsystems für  $T < T_C$  führt mittels der blau gezeichneten sf-Wechselwirkung  $J$  zu einer Aufspaltung des Leitungsbandes. In „mean-field“-Näherung führt dies einfach zu einer starren Verschiebung um  $\pm \frac{1}{2}J\langle S^z \rangle$  vom ursprünglichen Bandenschwerpunkt  $T_0$ , die mit reduzierter Magnetisierung bis zur Curie-Temperatur hin abnimmt. Für höhere Temperaturen ist das Leitungsband weiter entartet.

### 3.3.1 Einige exakte Aussagen und Grenzfälle des sf-Modells

Die Grenzfälle und exakten Aussagen werden nur sehr kurz behandelt, Details findet man in [53] und in den Arbeiten [73, 27].

### 3.3.1.1 Grenzfall des unendlich schmalen Bandes

Dieser Grenzfall, der auch atomarer Limes genannt wird, beschreibt die Situation, dass wir, zumindest in Gedanken, die Gitterkonstante des Kristalls sehr groß werden lassen, sodass das Leitungsband keine Dispersion mehr besitzt, sondern ein atomares Niveau  $T_0$  wird. Der Modell-Hamiltonoperator Gl. (3.30) wird inklusive des Hubbard-Terms  $\frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma} n_{-\sigma}$  behandelt und besitzt die Gestalt:

$$\hat{H} = T_0 \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} n_{\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma} n_{-\sigma} - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} (z_{\sigma} S^z n_{\sigma} + S^{\sigma} c_{-\sigma}^{\dagger} c_{\sigma}), \quad (3.37)$$

wobei die Abkürzungen  $S^{\uparrow} \equiv S^+$ ,  $S^{\downarrow} \equiv S^-$ ,  $z_{\uparrow(\downarrow)} = +(-)1$  und  $U$  für die lokale Hubbard-wechselwirkung verwendet wurden. Der Heisenberg-Anteil Gl. (3.36) verschwindet in diesem Limes, da  $J_{ii} = 0$  gilt. Weiter wird angenommen, dass das lokalisierte Spinsystem unterhalb der Curie-Temperatur ferromagnetische Ordnung besitzt. Aus  $\hat{H}$  lässt sich die Magnetisierung  $\langle S^z \rangle$  nicht selbstkonsistent bestimmen, sodass sie im Weiteren als gegebener Parameter anzusehen ist. Die Lösung erfolgt in [53, 73, 27], indem geeignete Greenfunktionen gewählt werden, für die die Bewegungsgleichungen ein geschlossenes Gleichungssystem ergeben. Die Greenfunktion besitzt die folgende Vierpolstruktur:

$$G_{\sigma}(E) = \langle\langle c_{\sigma}; c_{\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E = \hbar \sum_{i=1}^4 \frac{\alpha_{i\sigma}}{E - E_i + \mu}, \quad (3.38)$$

wobei  $\alpha_i$  die spektralen Gewichte und  $E_i$  energetischen Positionen der Peaks sind ( $i = 1, \dots, 4$ ). Die expliziten Ausdrücke für die Energien sind:

$$E_1 = T_0 - \frac{J\hbar}{2} S, \quad (3.39a)$$

$$E_2 = T_0 + \frac{J\hbar}{2} (S+1), \quad (3.39b)$$

$$E_2 = T_0 + U - \frac{J\hbar}{2} (S+1), \quad (3.39c)$$

$$E_2 = T_0 + U + \frac{J\hbar}{2} (S). \quad (3.39d)$$

Für die spektralen Gewichte gilt:

$$\alpha_{1\sigma} = \frac{1}{2S+1} \left\{ S+1 + \frac{z_{\sigma}}{\hbar} \langle S^z \rangle + \Delta_{-\sigma} - (S+1) \langle n_{-\sigma} \rangle \right\}, \quad (3.40a)$$

$$\alpha_{2\sigma} = \frac{1}{2S+1} \left\{ S - \frac{z_{\sigma}}{\hbar} \langle S^z \rangle - \Delta_{-\sigma} - S \langle n_{-\sigma} \rangle \right\}, \quad (3.40b)$$

$$\alpha_{3\sigma} = \frac{1}{2S+1} \left\{ -\Delta_{-\sigma} + S \langle n_{-\sigma} \rangle \right\}, \quad (3.40c)$$

$$\alpha_{3\sigma} = \frac{1}{2S+1} \left\{ \Delta_{-\sigma} + (S+1) \langle n_{-\sigma} \rangle \right\} \quad (3.40d)$$

mit der Abkürzung

$$\hbar \Delta_{-\sigma} = \langle S^{-\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} a_{-\sigma} \rangle + z_{-\sigma} \langle S^z n_{-\sigma} \rangle. \quad (3.41)$$

Bei leerem Leitungsband ( $n = 0$ ) gilt sowohl  $\langle n_{-\sigma} \rangle = 0$  als auch  $\Delta_{-\sigma} = 0$ . Folglich sind in (3.40) nur die ersten beiden Gewichte  $\alpha_{1\sigma}$  und  $\alpha_{2\sigma}$  von Null verschieden. Mit Hilfe dieser exakten Aussagen Gln. (3.39a,b) und (3.40a,b), kann auch der Bandschwerpunkt des Leitungsbandes mit  $\sigma$ -Spin berechnet werden:

$$E_{\sigma} = \alpha_{1\sigma} E_1 + \alpha_{2\sigma} E_2 = T_0 - z_{\sigma} \frac{1}{2} J \langle S^z \rangle. \quad (3.42)$$

### 3.3.1.2 Grenzfall schwacher Kopplung

Für diesen Grenzfall nehmen wir den Hamiltonoperator der sf-Wechselwirkung (3.33) als kleine Störung gegenüber dem Beitrag der kinetischen Energie (3.31) an. Dies wird in der Bedingung  $J \ll W$  formuliert, wobei  $W$  die Bandbreite des freien Leitungsbandes ist. Bei der störungstheoretischen Behandlung, die in der Arbeit zur „Theory of Ferromagnetic Semiconductors“ [73] (Seite 26) von Nolting durchgeführt wurde, erweist sich die Blochdarstellung für  $H_{sf}$  (3.34) als zweckmäßig:

$$H_{sf} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_i} (z_{\sigma} S_i^z c_{\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} + S_i^{\sigma} c_{\mathbf{q}-\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (3.43)$$

Translationssymmetrie und eine kollineare Anordnung der f-Spins werden angenommen. Die  $(2S+1)^N$  verschiedenen Eigenzustände von  $H_f$  (3.36) werden mit  $|\alpha\rangle$  bezeichnet:

$$H_f |\alpha\rangle = E_f^{(\alpha)} |\alpha\rangle. \quad (3.44)$$

Der ursprüngliche Hamiltonoperator des sf-Modells  $H$  (3.30) wird in einen ungestörten Teil  $H_0$  und in eine Störung  $H_1$  aufgeteilt ( $H = H_0 + H_1$ ), konkreter:

$$H_0 = H_s + H_f - \frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mathbf{k}} z_{\sigma} S_i^z c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (3.45)$$

$$H_1 = -\frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_i} ((1 - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}) z_{\sigma} S_i^z c_{\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} + S_i^{\sigma} c_{\mathbf{q}-\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (3.46)$$

Der Hamiltonoperator  $H_0$  ist exakt lösbar, da er separierbar ist. Folglich können die zugehörigen Eigenzustände als direktes Produkt aus den Blochzuständen  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$ , den Spinzuständen  $|\chi_{\sigma}\rangle$  und den Heisenberg-Eigenzuständen (3.44) geschrieben werden:

$$|\mathbf{k}\sigma; \alpha\rangle = |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle |\chi_{\sigma}\rangle |\alpha\rangle. \quad (3.47)$$

Wir bezeichnen mit  $W_{\alpha}(T)$  die Wahrscheinlichkeit, dass das f-Spinsystem sich im Zustand  $|\alpha\rangle$  befindet. Da wegen der Symmetrie die Quantisierungsrichtung des Spins so gewählt werden kann, dass diese entlang der z-Achse liegt, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \langle S_i^x \rangle &= \langle S_i^y \rangle = 0, \\ \langle S_i^z \rangle &= \sum_{\alpha} W_{\alpha}(T) \langle \alpha | S_i^z | \alpha \rangle \equiv \langle S^z \rangle. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Mit (3.47) kann nun die Energie des ungestörten Systems  $H_0$  (3.45) angegeben werden:

$$E_0(\mathbf{k}\sigma; \alpha) \equiv \langle \mathbf{k}\sigma; \alpha | H_0 | \mathbf{k}\sigma; \alpha \rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) + E_f^{(\alpha)} - \frac{Jz\sigma}{2N} \sum_i \langle \alpha | S_i^z | \alpha \rangle, \quad (3.49)$$

wobei  $\varepsilon(\mathbf{k})$  die Bloch-Energien sind. Da die mikroskopische Ordnung des f-Spinsystems für uns nicht von Interesse ist, wird eine Mittlung über alle Zustände  $|\alpha\rangle$  vorgenommen:

$$E_0(\mathbf{k}\sigma) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}(T) E_0(\mathbf{k}\sigma; \alpha) = \varepsilon(\mathbf{k}) + E_f(T) - \frac{1}{2} Jz\sigma \langle S^z \rangle. \quad (3.50)$$

Durch die geschickte Wahl des ungestörten Operators  $H_0$  verschwindet die Energiekorrektur in der ersten Ordnung der Störungstheorie:

$$\langle \mathbf{k}\sigma; \alpha | \mathcal{H}_1 | \mathbf{k}\sigma; \alpha \rangle = 0. \quad (3.51)$$

Damit ist bereits das Resultat in Gl. (3.50) für hinreichend kleine sf-Wechselwirkungen ( $J \ll W$ ) gültig. Weiterhin sind die Energien des f-Spinsystems typischer Weise um zwei Größenordnungen geringer als die der anderen Summanden und können folglich weggelassen werden. Wir erhalten:

$$E_0(\mathbf{k}\sigma) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} Jz\sigma \langle S^z \rangle, \quad (3.52)$$

was mit dem exakten Resultat für die Bandschwerpunkte aus dem Grenzfall des unendlich schmalen Bandes (3.42) übereinstimmt. Auch in diesem Stadium der störungstheoretischen Rechnung ist der Erwartungswert  $\langle S^z \rangle$  als Parameter anzusehen. Dieser führt für jeden Wellenvektor  $\mathbf{k}$  zu einer Aufspaltung der Bloch-Energie  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Splitting ist proportional zur Magnetisierung des f-Spinsystems, startet für  $T = 0$  mit dem vollen Wert  $\Delta E = JS$  und verschwindet oberhalb der Curie-Temperatur ( $T \geq T_C : \Delta E = 0$ ).

### 3.3.1.3 Das magnetische Polaron

Das sf-Modell besitzt einen exakt lösbaren Spezialfall, dem in dieser Dissertation grundlegende Bedeutung zukommt und der sozusagen erst die Verknüpfung von sf- oder df-Modell und Bandstrukturrechnungen ermöglicht, das „magnetische Polaron“.

Dieser Spezialfall beschreibt ein einziges Leitungselektron im sonst leeren Leitungsband ( $n = 0$ ) im Fall des ferromagnetisch gesättigten 4f-Spinsystems ( $T=0$ ). Weiterführende Details sind wiederum in [53, 73, 27] zu finden. Der Heisenberganteil (3.36) des Hamiltonoperators  $H$  (3.30) liefert bei  $T = 0$  nur einen konstanten Beitrag zur Energie, da alle Spins parallel ausgerichtet sind, und kann somit weggelassen werden. Damit bleibt der folgende Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - \underbrace{\frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} (z_{\sigma} S_i^z n_{i\sigma} + S_i^{\sigma} c_{i-\sigma}^+ c_{i\sigma})}_{H_{\text{sf}}}. \quad (3.53)$$

Zur Beschreibung wählen wir die Eielektronen-Greenfunktion:

$$G_{ij\sigma} = \left\langle\left\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (3.54)$$

Die zugehörige Bewegungsgleichung führt auf:

$$\begin{aligned} \sum_k (E \delta_{ik} - T_{ik}) G_{kj\sigma}(E) &= \hbar \delta_{ij} + \left\langle \left\langle [c_{i\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle_E \\ &= \hbar \delta_{ij} - \frac{J}{2} (z_\sigma \Gamma_{ij\sigma}(E) + F_{ij\sigma}(E)), \end{aligned} \quad (3.55)$$

was die Definition der zwei höheren Greenfunktionen

$$\Gamma_{ikj\sigma}(E) = \left\langle \left\langle S_i^z c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle_E, \quad (3.56)$$

$$F_{ikj\sigma}(E) = \left\langle \left\langle S_i^{-\sigma} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle_E \quad (3.57)$$

erfordert. Die Greenfunktion  $\Gamma$  hängt mit der *Ising-artigen* Wechselwirkung in  $H_{\text{sf}}$  zusammen, während die  $F$ -Greenfunktion Spinumklappprozesse beschreibt und oft „spin-flip“-Funktion genannt wird. In dem betrachteten Spezialfall  $n = 0$ ,  $T = 0$  kann jedoch die Ising-Greenfunktion auf die Einelektronen-Greenfunktion zurück geführt werden:

$$n = 0, T = 0 : \longrightarrow \Gamma_{ikj\sigma}(E) = \hbar S G_{kj\sigma}(E). \quad (3.58)$$

Zur Berechnung der „spin-flip“-Funktion unterscheiden wir die Fälle:

$\sigma = \uparrow$  Da das f-Spinsystem vollständig parallel ausgerichtet ist, hat das Spin- $\uparrow$ -Elektron keine Möglichkeit seinen Spin mit dem System auszutauschen, sodass die „spin-flip“-Funktion verschwindet

$$n = 0, T = 0 : \longrightarrow F_{ikj\uparrow}(E) = 0. \quad (3.59)$$

Damit ist für den Spin- $\uparrow$ -Fall die Lösung gefunden:

$$G_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = \frac{\hbar}{E - \varepsilon(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}J\hbar S}. \quad (3.60)$$

Nun kann auch die Spektraldichte  $S_{\mathbf{k}\uparrow}(E)$  und die Zustandsdichte  $\rho_{\uparrow}(E)$  des Spin- $\uparrow$ -Elektrons angegeben werden:

$$S_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = \hbar \delta(E - (\varepsilon(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}J\hbar S)), \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\uparrow}(E) &= \frac{1}{N\hbar} \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}\uparrow}(E) \\ &= \rho_0(E + \frac{1}{2}J\hbar S), \end{aligned} \quad (3.62)$$

wobei  $\rho_0(E)$  die freie Bloch-Zustandsdichte ist:

$$\rho_0(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - \varepsilon(\mathbf{k})). \quad (3.63)$$

Die erhaltene Spektraldichte  $S_{\mathbf{k}\uparrow}(E)$  ist einfach eine  $\delta$ -Funktion, was bedeutet, dass es sich um ein Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer handelt. Dies ist eine Konsequenz der Unmöglichkeit für das Spin- $\uparrow$ -Elektron, seinen Spin mit dem komplett



gesättigten f-Spinsystem auszutauschen. Sowohl die Spektraldichte als auch die Quasiteilchenzustandsdichte (QDOS quasi-particle density of states) wurden im Vergleich zum freien System ( $J = 0$ ) lediglich starr um  $\frac{1}{2}J\hbar S$  zu niedrigeren Energien verschoben.

Dieser Fakt ist essentiell wichtig für unsere Verknüpfung von Bandstrukturechnungen mit dem ferromagnetischen Kondogitter-Modell im Kapiteln 5.

$\sigma = \downarrow$  In diesem Fall gestaltet sich die Rechnung komplizierter. Um die „spin-flip“-Funktion  $F_{ikj\sigma}(E)$  (3.57) zu bestimmen, wird eine weitere Bewegungsgleichung formuliert. Details zu der Berechnung können in [53] gefunden werden. Das Resultat ist Gleichung (4.416) in [53]:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\downarrow}(E) = -\frac{J\hbar^2 S B(E)}{1 - \frac{1}{2}J\hbar B(E)} G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) \quad (3.64)$$

$$\text{mit } B(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ E + \frac{1}{2}J\hbar S - \varepsilon(\mathbf{q}) \right\}^{-1}. \quad (3.65)$$

Werden Gln. (3.64) und (3.65) in die fouriertransformierte Variante der Bewegungsgleichung der Einelektronen-Greenfunktion (3.55) eingesetzt, so erhalten wir:

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \frac{\hbar}{E - \varepsilon(\mathbf{k}) - \Sigma_{\downarrow}(E)} \quad (3.66)$$

mit der Spin- $\downarrow$ -Selbstenergie:

$$\Sigma_{\downarrow}(E) = \frac{1}{2}J\hbar S \left( 1 + \frac{J\hbar B(E)}{1 - \frac{1}{2}J\hbar B(E)} \right). \quad (3.67)$$

Der Propagator  $B(E)$  ist, da wir die Magnonen Energien nicht betrachten, hier nicht wellenzahlabhängig. Der Imaginärteil  $I_B(E)$  erweist sich gerade als das  $\pi$ -fache der Spin- $\uparrow$ -Zustandsdichte (3.62):

$$I_B(E) = \Im(B(E)) = -\frac{\pi}{N} \sum_{\mathbf{q}} \delta(E + \frac{1}{2}J\hbar S - \varepsilon(\mathbf{q})) \quad (3.68)$$

$$= \pi \rho_0(E + \frac{1}{2}J\hbar S) = \pi \rho_{\uparrow}(E). \quad (3.69)$$

Der Realteil  $R_B(E)$  wird als Hauptwertintegral berechnet:

$$R_B(E) = \Re(B(E)) = \mathcal{P} \int dx \frac{\rho_0(x)}{E + \frac{1}{2}J\hbar S - x}. \quad (3.70)$$

Mit Hilfe des Real- und Imaginärteils von  $B(E)$  können nun auch der Real- und Imaginärteil der Spin- $\downarrow$ -Selbstenergie (3.67) angegeben werden:

$$\Re(\Sigma_{\downarrow}(E)) = \frac{1}{2}J\hbar S \left( 1 + J\hbar \frac{R_B(E)(1 - \frac{1}{2}J\hbar R_B(E)) - \frac{1}{2}J\hbar I_B^2(E)}{(1 - \frac{1}{2}J\hbar R_B(E))^2 + \frac{1}{4}J^2\hbar^2 I_B^2(E)} \right), \quad (3.71)$$

$$\Im(\Sigma_{\downarrow}(E)) = \frac{1}{2}J\hbar S \frac{I_B(E)}{(1 - \frac{1}{2}J\hbar R_B(E))^2 + \frac{1}{4}J^2\hbar^2 I_B^2(E)}. \quad (3.72)$$

Der Imaginärteil  $\Im(\Sigma_{\downarrow})$  (3.72) ist genau dann verschieden von Null, wenn dies auch der Imaginärteil des Propagators  $I_B(E)$  (3.68) ist, also wenn die Spin- $\uparrow$ -Zustandsdichte  $\rho_{\uparrow}(E)$  (3.62) von Null verschiedene Werte annimmt. Ist  $\Im(\Sigma_{\downarrow}) \neq 0$ , so besitzt dieses Quasiteilchen eine endliche Lebensdauer, wird also früher oder später an einem „spin-flip“-Prozess beteiligt sein. Anders als das Spin- $\uparrow$  Elektron kann es dabei seinen Spin mit dem 4f-Spinsystem austauschen und ein *Magnon* emittieren und zu einem Spin- $\uparrow$  Elektron werden. Dies ist jedoch nur in dem Energiebereich möglich, in dem Spin- $\uparrow$  Zustandsdichte vorhanden ist. In der Quasiteilchenzustandsdichte ist in diesem Bereich ein Streuanteil zu sehen.

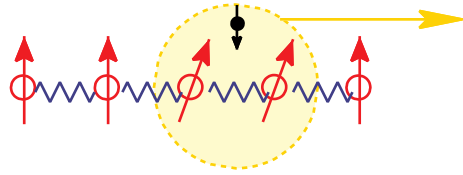


Abbildung 3.2: Magnetisches Polaron: Prinzipdarstellung.

Außerhalb dieses Energiebereichs ( $E: \rho_{\uparrow}(E) = 0$ ) ist auch das Spin- $\downarrow$  Elektron ein Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer. Dieses Quasiteilchen wird *magnetisches Polaron* genannt. Es ist zu verstehen als gebundener Zustand zwischen dem Spin- $\downarrow$ -Elektron und dem ferromagnetisch gesättigten 4f-Spinsystem, welcher durch ständige Emission und Reabsorption von Magnonen durch das Spin- $\downarrow$ -Elektron gebildet wird (siehe Abbildung 3.2).

# Kapitel 4

## Modellrechnungen für Filme

In diesem Kapitel wird die Theorie für Modellfilme abgeleitet und deren Resultate werden präsentiert, welche teilweise auch in den Arbeiten [74] und [52] zu finden sind. Insbesondere wird der Zusammenhang zum Kapitel 2 und der Arbeit [75] dargestellt. Die Ausführungen beschränken sich auf den Fall eines leeren Leitungsbandes  $n = 0$ .

### 4.1 Das sf-Modell für Filme

Wegen der Fülle der Resultate, die vor allem in den folgenden zwei Kapiteln präsentiert werden soll, wird hier die Darstellung des mathematischen Apparats auf ein Minimum begrenzt bleiben müssen. Details sind gegebenenfalls in den Arbeiten [2, 74, 52] sowie der Dissertation [76] zu finden.

Die zu beschreibenden Filme sollen aus  $n$  Lagen parallel zur Filmoberfläche bestehen, wie sie in Abbildung 2.9 bereits für die sc (100)-Oberfläche gezeigt wurde. Die Nomenklatur ist wie im Abschnitt 2.4 gewählt, das heißt für einen Gitterplatz  $\mathbf{R}_{i\alpha}$  wird der Lagenindex durch griechische Buchstaben ( $\alpha, \beta, \dots$ ) und der Index innerhalb einer Lage durch lateinische Buchstaben ( $i, j, \dots$ ) bezeichnet. Die Lagen selbst besitzen zweidimensionale Translationsinvarianz, d.h. es gilt für beliebige Operatoren  $O_{i\alpha}$ :

$$\langle O_{i\alpha} \rangle = \langle O_{\alpha} \rangle. \quad (4.1)$$

Werden im Hamiltonoperator des sf-Modells (3.30) die ursprünglichen Indizes durch die Multiindizes ( $(i) \longrightarrow (i, \alpha)$ ) ersetzt, so können die drei Komponenten (3.31), (3.34) und (3.36) des sf-Hamiltonoperators in folgender Weise geschrieben werden:

$$H_s = \sum_{i,j,\alpha,\beta} T_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^+ c_{j\beta\sigma}, \quad (4.2)$$

$$H_{sf} = -\frac{J}{2} \sum_{i,\alpha,\sigma} \left( z_{\sigma} S_{i\alpha}^z n_{i\alpha\sigma} + S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha-\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \right), \quad (4.3)$$

$$H_f = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} \mathbf{S}_{i\alpha} \mathbf{S}_{j\beta}. \quad (4.4)$$

Der Heisenberganteil (4.4) muss noch erweitert werden, da das *Mermin-Wagner-Theorem* [77] bewirkt, dass im isotropen sf-Modell für Filme endlicher Dicke für endliche  $T > 0$  die Magnetisierung in jeder Lage verschwindet [78, 79]. Resultate mit endlicher Magnetisierung bei endlicher Temperatur können gemäß [78] zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen kann explizit die Symmetrie gebrochen werden, indem dem Hamiltonoperator anisotrope Terme hinzugefügt werden, d.h. die Voraussetzung der Isotropie ist nicht länger erfüllt. Zum anderen kann die verwendete Näherung zur Lösung des Modells (z.B. Molekularfeldnäherung für das Hubbard-Modell von dünnen Filmen [80], übliche „mean-field“-Entkopplung des Heisenbergmodells) selbst das Mermin-Wagner-Theorem verletzen. Wir entscheiden uns hier gegen einen Bruch des Mermin-Wagner-Theorems durch Entkopplung bzw. Näherung selbst, da dieser nicht unbedingt klar und in kontrollierter Weise erfolgt.

Üblicherweise verwendet man dazu zusätzliche Terme zu  $H_f$  (4.4) wie anisotrope Austauschwechselwirkungen:

$$-D \sum_{i,j,\alpha,\beta} S_{i\alpha}^z S_{j\beta}^z \quad (4.5)$$

oder wie die „single-ion“-Anisotropie

$$-D_0 \sum_{i,\alpha} (S_{i\alpha}^z)^2. \quad (4.6)$$

Während der erste Ansatz nichtlokal ist, d.h. Spins an verschiedenen Gitterplätzen koppelt, ist die „single-ion“-Anisotropie lokal. Prinzipiell könnten zusätzlich die Anisotropiekonstanten  $D$  und  $D_0$  auch lagenabhängig sein oder zumindest an der Oberfläche einen anderen Wert als im Inneren besitzen. Wir wollen aber unser Modell an dieser Stelle so einfach wie möglich halten und beschränken uns auf einen zusätzlichen Parameter und die Formulierung mit der „single-ion“-Anisotropie  $D_0$ . Somit bekommt der modifizierte Heisenberganteil unseres sf-Modells die folgende Gestalt:

$$H_f = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} - D_0 \sum_{i,\alpha} (S_{i\alpha}^z)^2. \quad (4.7)$$

### 4.1.1 Lösung des Vielteilchenproblems

Für den Fall des leeren (s-) Leitungsbandes ( $n = 0$ ) gestaltet sich die Lösung des sf-Modells wesentlich einfacher, da keine Rückwirkung des elektronischen Teilsystems ( $H_s + H_{sf}$ ) auf das magnetische Teilsystem ( $H_f$ ) erfolgt. Erst dieser Umstand wird uns bei den späteren Realstruktur-Filmrechnungen in die Lage versetzen, mit vertretbarer Rechenzeit Resultate zu erhalten.

Im Allgemeinen ist es jedoch nicht möglich, die Rechnung für das magnetische Teilsystem von der für das elektronische zu trennen, da die lokalisierten Momente des Spinsystems zusätzlich zu der Heisenbergwechselwirkung auch eine indirekte RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)-Wechselwirkung mit dem dann teilweise gefüllten Leitungsband spüren. In diesem Fall sind kompliziertere Rechnungen [81, 82, 83, 84] nötig, insbesondere kann eine selbstkonsistente Bestimmung der magnetischen Eigenschaften erforderlich sein.

#### 4.1.1.1 Das elektronische Teilsystem

Der Hamiltonoperator für den elektronischen Teil setzt sich aus (4.2) und (4.3) zusammen:

$$H_{e-} = H_s + H_{sf}. \quad (4.8)$$

Unsere Beschreibung des Systems fußt wie im Abschnitt 3.3.1.3 auf der retardierten Ein-elektronen-Greenfunktion:

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\beta} = \left\langle\left\langle c_{i\alpha\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (4.9)$$

Die lagenabhängige Blochdarstellung erhalten wir durch Fouriertransformation bezüglich  $i$  und  $j$ , d.h. innerhalb der Lagen:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E), \quad (4.10)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Gitterplätze pro Lage angibt und  $\mathbf{k}$  ein Wellenvektor aus der zweidimensionalen Brillouinzone ist.

Die lokale (lagenabhängige) Spektral- und Quasiteilchenzustandsdichte ergeben sich aus dem Imaginärteil der Greenfunktion (4.10):

$$S_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E + i0^+), \quad (4.11)$$

$$\rho_{\sigma}^{\alpha}(E) = \frac{1}{\hbar N} \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\alpha}(E). \quad (4.12)$$

Wir stellen die Bewegungsgleichung gemäß (3.9) für  $G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E)$  auf und erhalten:

$$E G_{ij\sigma}^{\alpha\beta} = \hbar \delta_{ij}^{\alpha\beta} + \sum_{n\nu} T_{in}^{\alpha\nu} G_{nj\sigma}^{\nu\beta} + \left\langle\left\langle [c_{i\alpha\sigma}, H_{sf}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E, \quad (4.13)$$

wobei  $\delta_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$  ist.

Die formale Lösung der Bewegungsgleichung (4.13) wird durch die elektronische Selbstenergie  $M_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E)$  gegeben:

$$\left\langle\left\langle [c_{i\alpha\sigma}, H_{sf}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E = \sum_{m\mu} M_{im\sigma}^{\alpha\mu}(E) G_{mj\sigma}^{\mu\beta}(E). \quad (4.14)$$

Nach zweidimensionaler Fouriertransformation kann aus (4.13) und (4.14) folgende kompakte  $n \times n$ -Matrixgleichung gewonnen werden:

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \hbar [E\mathbf{I} - \mathbf{T}_{\mathbf{k}} - \mathbf{M}_{\mathbf{k}\sigma}(E)]^{-1} \quad (4.15)$$

mit  $(\mathbf{G}_{\mathbf{k}\sigma})_{\alpha\beta} = G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}$ ,  $(\mathbf{M}_{\mathbf{k}\sigma})_{\alpha\beta} = M_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}$ ,  $(\mathbf{T}_{\mathbf{k}})_{\alpha\beta} = T_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$  und  $(\mathbf{I})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ .

Zur Berechnung der elektronischen Selbstenergie  $M_{im\sigma}^{\alpha\mu}(E)$  (4.14) wird die Greenfunktion in der gleichen Weise wie im Grenzfall des magnetischen Polarons Seite 43 in zwei höhere Greenfunktionen aufgespalten:

$$\left\langle\left\langle [c_{i\alpha\sigma}, H_{sf}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E = \frac{J}{2} \left( z_{\sigma} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta} + F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta} \right). \quad (4.16)$$

Die Ising- und die „spin-flip“ Greenfunktion für den Modellfilm lauten:

$$\Gamma_{ikj\sigma}^{\alpha\gamma\beta}(E) = \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^z c_{k\gamma\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E \quad \text{und} \quad (4.17)$$

$$F_{ikj\sigma}^{\alpha\gamma\beta}(E) = \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{k\gamma-\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (4.18)$$

Ihre Interpretation wurde bereits auf Seite 44 bei der Behandlung des magnetischen Polarons gegeben. Auch für diese beiden Greenfunktionen werden wiederum Bewegungsgleichungen formuliert, in welchen die neuen Greenfunktionen  $\left\langle\left\langle [S_{i\alpha}^z c_{k\gamma\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E$  und  $\left\langle\left\langle [S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{k\gamma-\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E$  stehen, in welchen die Kommutatoren gemäß (B.1.3) entwickelt werden, was  $(2 \times 2)$  Greenfunktionen erzeugt. Für unseren Spezialfall des leeren Leitungsbandes ( $n = 0$ ) sind die folgenden zwei Greenfunktionen identisch Null:

$$\left\langle\left\langle [S_{i\alpha}^z, H_{\text{sf}}]_- c_{k\gamma\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E \stackrel{n=0}{=} 0, \quad (4.19)$$

$$\left\langle\left\langle [S_{i\alpha}^{-\sigma}, H_{\text{sf}}]_- c_{k\gamma-\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E \stackrel{n=0}{=} 0. \quad (4.20)$$

Die Ursache für das Verschwinden ist, dass der thermodynamische Erwartungswert zur Berechnung der Greenfunktion (vergleiche (3.3), (3.5)) wegen  $n = 0$  im Vakuumzustand  $|n = 0\rangle$  des elektronischen Systems berechnet wird. Wird  $H_{\text{sf}}$  (4.3) auf den Vakuumzustand angewendet, so erhalten wir wiederum Null:  $\langle n = 0 | H_{\text{sf}} = 0$  sowie auch  $\langle n = 0 | [S_{i\alpha}^z, H_{\text{sf}}]_- = 0$  und  $\langle n = 0 | [S_{i\alpha}^{-\sigma}, H_{\text{sf}}]_- = 0$ . Die anderen beiden Teile, die bei der Entwicklung des Kommutators entstanden sind, bleiben jedoch auf der rechten Seite der Bewegungsgleichung der Ising- bzw. „spin-flip“-Greenfunktion stehen:

$$\sum_{m,\mu} (E \delta_{km}^{\gamma\mu} - T_{km}^{\gamma\mu}) \Gamma_{imj\sigma}^{\alpha\mu\beta}(E) = \hbar \langle S_{i\alpha}^z \rangle \delta_{kj}^{\gamma\beta} + \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^z [c_{k\gamma\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E, \quad (4.21)$$

$$\sum_{m,\mu} (E \delta_{km}^{\gamma\mu} - T_{km}^{\gamma\mu}) F_{imj\sigma}^{\alpha\mu\beta}(E) = \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} [c_{k\gamma-\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (4.22)$$

Bis zu diesem Punkt ist die Rechnung für das leere Leitungsband ( $n = 0$ ) exakt. Um zu einer Lösung für die Gleichungshierarchie zu gelangen, sind nun Näherungen für Ausdrücke auf der rechten Seite von (4.21) und (4.22) unvermeidbar. Es erweist sich als zweckmäßig Diagonalelemente  $(i, \alpha) = (k\gamma)$  und Nichtdiagonalelemente  $(i, \alpha) \neq (k\gamma)$  getrennt zu behandeln [2].

**Nichtdiagonalterme**  $(i, \alpha) \neq (k\gamma)$  Für die Nichtdiagonalterme wird der „Selbstenergieansatz“ verwendet. Er beruht darauf, dass die Funktionen auf beiden Seiten von Gl. (4.14)  $\left\langle\left\langle [c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_-; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E$  und  $G_{mj\sigma}^{\mu\beta} = \left\langle\left\langle c_{m\mu\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E$  die gleichen Pole besitzen, wenngleich natürlich das spektrale Gewicht dieser unterschiedlich sein wird. Das Gleichheitszeichen in (4.14) wird über die Selbstenergieelemente  $M_{im\sigma}^{\alpha\mu}(E)$ , der Einteilchen-Selbstenergie realisiert. Wir können (4.14) als folgende formale Ersetzungsregel auffassen:

$$[c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_- \implies \sum_{m\mu} M_{im\sigma}^{\alpha\mu}(E) c_{m\mu\sigma}. \quad (4.23)$$

Wird diese Regel nun auf die Gln. (4.21) und (4.22) angewendet, so ergeben sich die Näherungen:

$$\left\langle\left\langle S_{i\alpha}^z [c_{k\gamma\sigma}, H_{\text{sf}}]_- ; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E \approx \sum_{m,\mu} M_{km\sigma}^{\gamma\mu}(E) \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^z c_{m\mu\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E, \quad (4.24)$$

$$\left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} [c_{k\gamma-\sigma}, H_{\text{sf}}]_- ; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E \approx \sum_{m,\mu} M_{km-\sigma}^{\gamma\mu}(E) \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{m\mu-\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (4.25)$$

Dieser Ansatz ist plausibel, da in (4.24) der zusätzliche Operator  $S_{i\alpha}^z$  bzw. in (4.25)  $S_{i\alpha}^{-\sigma}$  nicht die ursprüngliche Polstruktur ändern, sondern lediglich das spektrale Gewicht der Pole modifizieren. Auf der rechten Seite der Gleichungen (4.24) und (4.25) stehen nun wieder die Ising- und die „spin-flip“-Greenfunktion (vergleiche (4.17), (4.18)). Für den Fall der Nicht-diagonalelemente ist nun eine Entkopplung und damit ein geschlossenes Gleichungssystem erreicht. Es besteht aus: (4.13), (4.16), (4.21), (4.22), (4.24) und (4.25).

**Diagonalterme**  $(i, \alpha) = (k\gamma)$  Für die Diagonalterme verwenden wir einen Ansatz, der lokale Korrelationen adäquater wiedergibt. Dazu werden die Greenfunktionen auf der rechten Seite von den Bewegungsgleichungen der Ising- und „spin-flip“-Greenfunktion (4.21) und (4.22) berechnet.

Für die Diagonalelemente  $(i, \alpha) = (k, \gamma)$  ergibt sich mit (4.3):

$$\left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} [c_{i\alpha-\sigma}, H_{\text{sf}}]_- ; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E = \frac{J}{2} \left( z_{\sigma} \dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) - \ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) \right) \quad (4.26)$$

mit den Abkürzungen:

$$\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z c_{i\alpha-\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E, \quad (4.27a)$$

$$\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha\sigma}; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E. \quad (4.27b)$$

Analog wird mit der Greenfunktion auf der rechten Seite von (4.21) verfahren:

$$\begin{aligned} \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^z [c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_- ; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E &= \frac{J\hbar}{2} \left( \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) + z_{\sigma} F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) - z_{\sigma} \hbar S(S+1) G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) \right) \\ &\quad - z_{\sigma} \left\langle\left\langle S_{i\alpha}^{-\sigma} [c_{i\alpha-\sigma}, H_{\text{sf}}]_- ; c_{j\beta\sigma}^+ \right\rangle\right\rangle_E, \end{aligned} \quad (4.28)$$

wobei sich hier alle Terme durch bereits bekannte inklusive (4.26) ausdrücken lassen. Auch bis zu diesem Punkt ist die Rechnung immer noch exakt, jedoch müssen auf dem Weg zu einem geschlossenen Gleichungssystem noch die fehlenden Greenfunktionen  $\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  und  $\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  bestimmt werden. Dies geschieht nun auf der Basis von exakten Relationen, die uns helfen für diese Größen geeignete Näherungen zu finden.

- Für den **Spin**  $S = \frac{1}{2}$  und beliebige Temperaturen  $T$  gilt:

$$\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \frac{1}{2} z_{\sigma} \hbar F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E), \quad (4.29a)$$

$$\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \frac{1}{2} \hbar^2 G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) - z_{\sigma} \hbar \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E). \quad (4.29b)$$

- Im Fall **ferromagnetischer Sättigung**  $\langle S_\alpha^z \rangle = S$  ( $T = 0$ ) gilt für beliebige Spins:

$$\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \hbar \left( (S - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} z_\sigma \right) F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E), \quad (4.30a)$$

$$\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \hbar^2 S G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) - z_\sigma \hbar \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E). \quad (4.30b)$$

Die beiden exakten Spezialfälle (4.29) und (4.30) legen den Ansatz in der folgenden Struktur nahe:

$$\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \kappa_{\alpha\sigma}^{(1)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) + \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E), \quad (4.31a)$$

$$\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) = \kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) + \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E). \quad (4.31b)$$

Für die fünf Greenfunktionen ( $G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}$ ,  $F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$ ,  $\Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$ ,  $\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$  und  $\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$ ) der Gestalt  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$  in Gl. (4.31) werden nun jeweils die ersten beiden spektralen Momente gemäß Gl. (3.20) als Kommutator mit dem Hamiltonoperator berechnet. Andererseits können diese Momente mit Hilfe der bereits in Gl. (3.19) definierten alternativen Relation berechnet werden:

$$M_{AB}^{(n)} = -\frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE E^n \Im \langle\langle A; B \rangle\rangle_E. \quad (4.32)$$

Durch Vergleich der Resultate für die spektralen Momente mittels  $H_{sf}$  (3.20) oder mittels (4.32) werden die Koeffizienten  $\kappa_{\alpha\sigma}^{(1,2)}$  und  $\lambda_{\alpha\sigma}^{(1,2)}$  in Gl. (4.31) bestimmt. Hier soll nur das Resultat der Rechnung angegeben werden, die spektralen Momente sind im Anhang B.2 berechnet und sind in Gleichung (B.2.15) zu finden:

$$\kappa_{\alpha\sigma}^{(1)} = 0, \quad \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} = \frac{\langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma S_\alpha^z \rangle + z_\sigma \langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle}{\langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle}, \quad (4.33a)$$

$$\kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} = \langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle - \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \langle S_\alpha^z \rangle, \quad \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} = \frac{\langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma S_\alpha^z \rangle - \langle S_\alpha^z \rangle \langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle}{\langle (S_\alpha^z)^2 \rangle - \langle S_\alpha^z \rangle^2}. \quad (4.33b)$$

Wir erkennen, dass die Koeffizienten durch die verschiedenen lokalen Korrelationsfunktionen der f-Spins bestimmt sind. Diese können in unserem Fall des leeren Leitungsbandes separat bestimmt werden, dies geschieht im Unterabschnitt „Das magnetische Teilsystem“, der auf Seite 54 beginnt.

**Lösung des elektronischen Teilsystems** Nachdem in den letzten beiden Unterabschnitten exakte Aussagen (4.13), (4.16), (4.21), (4.22), (4.26), (4.28) und Näherungen (4.24), (4.25), (4.31), (4.33) für die Diagonal- und Nichtdiagonalelemente gewonnen wurden, sollen diese jetzt zu der Lösung zusammengefasst und verdichtet werden. Dazu wird die Selbstenergie (4.14) als lokal angenommen:

$$M_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E) := \delta_{\alpha\beta} M_\sigma^\alpha(E). \quad (4.34)$$

Die Annahme, dass die Selbstenergie  $\mathbf{k}$ -unabhängig ist, ist gleichwertig mit der Vernachlässigung der Magnonen-Energien [85]. Wegen der Filmgeometrie ist die Selbstenergie explizit lagenabhängig. Die Beschränkung auf die Diagonalelemente der Selbstenergie bezüglich



der Lagenindizes  $\alpha$  und  $\beta$  kann als Konsequenz der lokalen Näherung im Fall von Filmgeometrien, anders als in [85], verstanden werden. Es kann gezeigt werden, dass die Rechnung auch ohne die Annahme (4.34) durchgeführt werden kann, jedoch vereinfacht sie sich mit (4.34) wesentlich.

Zuerst berechnen wir die Ising- und die „spin-flip“-Greenfunktion in Gln. (4.21) und (4.22) in ihrer fouriertransformierten Form. Dazu werden die Gln. (4.24) - (4.26), (4.28), (4.31) und (4.33) benutzt. Da in Gl. (4.16) nur die Diagonalelemente benötigt werden, beschränken wir uns auf  $\Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  und  $F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$ . Anschließend führen wir eine Summation über  $\mathbf{q}$  durch. Mit den Gleichungen (4.15) und (4.34) erhalten wir endlich:

$$\hbar \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} = \sqrt{N} \hbar \langle S_{\alpha}^z \rangle G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta} \quad (4.35a)$$

$$\begin{aligned} & -G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} \left\{ M_{\sigma}^{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} - \frac{J}{2} \left( z_{\sigma} (\kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} - \hbar^2 S(S+1)) \sqrt{N} G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (z_{\sigma} \hbar - \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)}) \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} + (\hbar + z_{\sigma} \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)}) \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} \right) \right\}, \\ \hbar \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} & = -G_{\mathbf{0}-\sigma}^{\alpha\alpha} \left\{ M_{-\sigma}^{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} + \frac{J}{2} \left( \kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} \sqrt{N} G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - z_{\sigma} \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} + \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.35b)$$

mit

$$G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\alpha}(E). \quad (4.36)$$

Gl. (4.35) ist ein lineares Gleichungssystem für  $\sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  und  $\sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  in Abhängigkeit von der Eielektronen-Greenfunktion  $G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}(E)$  und der lagen- und spinabhängigen Selbstenergie  $M_{\sigma}^{\alpha}$ .

Die fouriertransformierte Variante von (4.13) und (4.16) gibt einen weiteren Zusammenhang zwischen den Größen  $\sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$ ,  $\sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$ ,  $G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta}$  und  $M_{\sigma}^{\alpha}$ :

$$M_{\sigma}^{\alpha} G_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\beta} = -\frac{J}{2\sqrt{N}} \left( z_{\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} + \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta} \right). \quad (4.37)$$

Setzen wir die Lösungen  $\sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$ ,  $\sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)$  des Gleichungssystems (4.35) in obige Gleichung ein, so ergibt sich eine komplizierte implizite Gleichung für die elektronische Selbstenergie:

$$M_{\sigma}^{\alpha}(E) = -\frac{J}{2} m_{\sigma}^{\alpha}(E) = -\frac{J}{2} \frac{Z_{\sigma}^{\alpha}(E)}{N_{\sigma}^{\alpha}(E)}, \quad (4.38)$$

wobei der Zähler  $Z_\sigma^\alpha(E)$  bzw. der Nenner  $N_\sigma^\alpha(E)$  durch

$$\begin{aligned} Z_\sigma^\alpha &= z_\sigma \hbar^2 \langle S_\alpha^z \rangle \\ &+ \frac{J}{2} \left\{ (\kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} - \hbar^2 S(S+1)) G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} - ((\lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} + \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} + z_\sigma m_{-\sigma}^\alpha) \hbar \langle S_\alpha^z \rangle + \hbar \kappa_{\alpha\sigma}^{(2)}) G_{\mathbf{0}-\sigma}^{\alpha\alpha} \right\} \\ &+ \frac{J^2}{4} \left\{ z_\sigma \hbar^2 S(S+1) (\lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} + \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} + z_\sigma m_{-\sigma}^\alpha) + \kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} (m_\sigma^\alpha - m_{-\sigma}^\alpha) \right\} G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} G_{\mathbf{0}-\sigma}^{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (4.39a)$$

und

$$\begin{aligned} N_\sigma^\alpha &= \hbar^2 - \frac{J}{2} \left\{ (\hbar + z_\sigma \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} + m_\sigma^\alpha) G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} + (z_\sigma \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} + m_{-\sigma}^\alpha) G_{\mathbf{0}-\sigma}^{\alpha\alpha} \right\} \\ &+ \frac{J^2}{4} \left\{ (m_\sigma^\alpha + \hbar) (m_{-\sigma}^\alpha + z_\sigma \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)}) + z_\sigma \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} (m_{-\sigma}^\alpha + \hbar) \right\} G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} G_{\mathbf{0}\sigma}^{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (4.39b)$$

gegeben sind. Mit Hilfe des impliziten Gleichungssystems (4.38), (4.39) kann nun selbst-konsistent die elektronische Selbstenergie des Systems berechnet werden, wenn, wie bereits erwähnt, die f-Spin-Korrelationsfunktionen in (4.33) bekannt sind. Diese sollen im nächsten Unterabschnitt berechnet werden.

#### 4.1.1.2 Das magnetische Teilsystem

Zur Beschreibung des Systems der lokalisierten f-Spins soll der in Gl. (4.7) angegebene Heisenberg-Hamiltonoperator mit „single-ion“-Anisotropie verwendet werden:

$$H_f = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} \mathbf{S}_{i\alpha} \mathbf{S}_{j\beta} - D_0 \sum_{i,\alpha} (S_{i\alpha}^z)^2. \quad (4.40)$$

Das ist ausreichend, da wir hier nur Aussagen für den Fall eines leeren Leitungsbandes ( $n = 0$ ) gewinnen wollen und in diesem Fall keine direkte Wirkung des Bandes auf das System der f-Momente erfolgen kann. Weiterhin sei daran erinnert, dass die Funktion der Anisotropie in (4.40) darin besteht, trotz des Mermin-Wagner-Theorems [77] in Filmen endlicher Dicke bei endlicher Temperatur spontane ferromagnetische Ordnung zu ermöglichen (siehe Seite 47).

Unsere Rechnung beruht auf der *Magnonen-Greenfunktion*

$$P_{ij}^{\alpha\beta}(E) = \left\langle \left\langle S_{i\alpha}^+; S_{j\beta}^- \right\rangle \right\rangle_E, \quad (4.41)$$

die verwendet werden kann, um alle benötigten f-Spin-Korrelationsfunktionen zu berechnen. Ihre Bewegungsgleichung ist:

$$E P_{ij}^{\alpha\beta}(E) = 2\hbar^2 \delta_{\alpha\beta} \langle S_\alpha^z \rangle + \left\langle \left\langle [S_{i\alpha}^+, H_f]_-; S_{j\beta}^- \right\rangle \right\rangle_E. \quad (4.42)$$

Zur Lösung dieser Bewegungsgleichung müssen höhere Greenfunktionen entkoppelt werden, welche vom ursprünglichen (isotropen) Heisenberg-Term bzw. vom Anteil der „single-ion“-Anisotropie in Gl. (4.40) herrühren. Für die sich aus dem Heisenberganteil ergebende höhere Greenfunktion wird die sogenannte Tyablikow-Näherung [86, 87, 57], oder auch

RPA (Random Phase Approximation) genannte Näherung, verwendet.

**Tyablikow-Entkopplung:** Diese Entkopplung fußt auf der Operatoridentität:

$$AB = \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle + (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle). \quad (4.43)$$

Man geht davon aus, dass der letzte Term auf der rechten Seite von (4.43), also das Produkt der Schwankungen, in erster Näherung vernachlässigt werden kann:

$$AB \approx \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (4.44)$$

Die höhere Greenfunktion, die von der „single-ion“-Anisotropie erzwungen wird, wird mit dem durch Lines [88] vorgeschlagenen Verfahren entkoppelt.

Details zu dieser Rechnung findet man in [89]. Das Ergebnis ist der bekannte Ausdruck [90] für die temperaturabhängige Magnetisierung des f-Spin-Systems:

$$\langle S_\alpha^z \rangle = \hbar \frac{(1 + \varphi_\alpha)^{2S+1}(S - \varphi_\alpha) + \varphi_\alpha^{2S+1}(S + 1 + \varphi_\alpha)}{\varphi_\alpha^{2S+1} - (1 + \varphi_\alpha)^{2S+1}}, \quad (4.45)$$

wobei  $\varphi_\alpha$ , gegeben durch

$$\varphi_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\gamma \mathbf{k}} \frac{\chi_{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k})}{e^{\beta E_\gamma(\mathbf{k})} - 1}, \quad (4.46)$$

als mittlere Magnonenanzahl interpretiert werden kann.  $N$  ist die Anzahl der Gitterplätze pro Lage,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  und  $\mathbf{k}$  ist ein zweidimensionaler Wellenvektor innerhalb einer Lage. In Gl. (4.46) wird über alle Pole  $E_\gamma(\mathbf{k})$  der Magnonen-Greenfunktion  $P_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}(E)$  summiert, wobei  $\chi_{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k})$  das Gewicht des  $\gamma$ -ten Pols im Diagonalelement der Magnonen-Greenfunktion  $P_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha}(E)$  ist.

Die Pole und spektralen Gewichte wurden aus der Tyablikow-Lösung von Gl. (4.42)

$$P_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}(E) = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} \langle S_1^z \rangle & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \langle S_n^z \rangle \end{pmatrix} (E \mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \quad (4.47)$$

gewonnen, wobei

$$(\mathbf{A})^{\alpha\beta} = \hbar \left( D_0 \Phi_\alpha + 2 \sum_\gamma J_0^{\alpha\gamma} \langle S_\gamma^z \rangle \right) \delta_{\alpha\beta} - 2\hbar J_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \langle S_\alpha^z \rangle \quad (4.48)$$

ist.  $J_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$  ist die Fouriertransformierte von  $J_{ij}^{\alpha\beta}$ ,  $J_0^{\alpha\gamma}$  ist die zugehörige  $\mathbf{k}$ -Summe (ähnlich wie in (4.36)).  $\Phi_\alpha$  ergibt sich aus der Lines-Entkopplung [88] der höheren Greenfunktion, die mit der „single-ion“-Anisotropie in Gl. (4.42) zusammenhängt. Es gilt:

$$\Phi_\alpha = \frac{2\hbar^2 S(S+1) - 3\hbar \langle S_\alpha^z \rangle (1 + 2\varphi_\alpha)}{\langle S_\alpha^z \rangle}. \quad (4.49)$$

Mit der lagenabhängigen Magnetisierung  $\langle S_\alpha^z \rangle$  und der Funktion  $\varphi_\alpha$  können nun alle in Gl. (4.33) benötigten f-Spin-Korrelationsfunktionen berechnet werden:

$$\langle S_\alpha^- S_\alpha^+ \rangle = 2\hbar \langle S_\alpha^z \rangle \varphi_\alpha, \quad (4.50a)$$

$$\langle (S_\alpha^z)^2 \rangle = \hbar^2 S(S+1) \langle S_\alpha^z \rangle (1 + 2\varphi_\alpha), \quad (4.50b)$$

$$\begin{aligned} \langle (S_\alpha^z)^3 \rangle &= \hbar^3 S(S+1) \varphi_\alpha + \hbar^2 \langle S_\alpha^z \rangle (S(S+1) + \varphi_\alpha) \\ &\quad - \hbar \langle (S_\alpha^z)^2 \rangle (1 + 2\varphi_\alpha). \end{aligned} \quad (4.50c)$$

Mit der allgemeinen Beziehung für Spin-Operatoren (B.1.18) ergibt sich weiter:

$$\langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle = S(S+1) - z_\sigma \langle S_\alpha^z \rangle - \langle (S_\alpha^z)^2 \rangle, \quad (4.50d)$$

$$\langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma S_\alpha^z \rangle = S(S+1) \langle S_\alpha^z \rangle - z_\sigma \langle (S_\alpha^z)^2 \rangle - \langle (S_\alpha^z)^3 \rangle. \quad (4.50e)$$

Somit können sowohl das magnetische Verhalten des f-Spinsystems in seiner Lagenabhängigkeit beschrieben werden als auch die für die vollständige Lösung des elektronischen Teilsystems nötigen f-Spin-Korrelationsfunktionen angegeben werden. Die Lösung des Gesamtsystems liegt damit vor.

## 4.2 Numerische Resultate

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse für einfach kubische (sc) Filme mit (100)-Oberflächen angegeben. Diese werden, wie im Unterabschnitt 2.4.1 in Gl. (2.46) bereits erläutert, in „tight-binding“-Näherung behandelt:

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{i,j\pm\Delta}^{\alpha\beta} T^{\alpha\alpha} + \delta_{ij}^{\alpha,\beta\pm 1} T^{\alpha\beta} \quad (4.51)$$

mit  $\Delta = (0, 1), (0, \bar{1}), (1, 0), (\bar{1}, 0)$ . Für die betrachteten Modellfilme wird die gleiche Näherung für die Austauschwechselwirkung angewendet:

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{i,j\pm\Delta}^{\alpha\beta} J^{\alpha\alpha} + \delta_{ij}^{\alpha,\beta\pm 1} J^{\alpha\beta}. \quad (4.52)$$

Somit bezeichnet  $T^{\alpha\beta}$  das „hopping“ (Hüpfen) zwischen benachbarten Plätzen in verschiedenen Lagen ( $\alpha = \beta \pm 1$ ), während  $T^{\alpha\alpha}$  die Stärke des „hopping“ zwischen benachbarten Gitterplätzen innerhalb einer Lage angibt. Gleiches gilt für  $J_{\alpha\beta}$ . Wir nehmen eine gleichförmige Austauschwechselwirkung

$$J^{\alpha\alpha} = J^{\alpha\beta} \equiv J_f \quad (4.53)$$

an, wobei der Name  $J_f$  gewählt wurde, um diese Konstante von der sf-Wechselwirkung zu unterscheiden, was vorher bereits durch das Vorhandensein von Indizes klar war.

Im ersten Abschnitt 4.2.1.1 wollen wir weiterhin auch uniformes „hopping“ innerhalb und zwischen den Lagen des sf-Films annehmen

$$T^{\alpha\alpha} = T^{\alpha\beta} \equiv T. \quad (4.54)$$

Im darauffolgenden Abschnitt 4.2.1.2, wenn Oberflächenzustände untersucht werden sollen, wird das „hopping“ innerhalb der Oberflächenlagen und zwischen diesen und der nächsten, wie bereits im Abschnitt 2.4.1 auf Seite 22 verändert. Zur Beschreibung von Oberflächenzuständen in unserem Film wollen wir annehmen, dass die „hopping“-Matrixelemente innerhalb der Oberflächenlagen  $T^{11}$ ,  $T^{dd}$  und zwischen diesen Lagen und den nächsten  $T^{12}$ ,  $T^{d,d-1}$  von dem sonst konstanten Wert innerhalb des Films  $T$  um die Faktoren  $\varepsilon_{\parallel}$  bzw.  $\varepsilon_{\perp}$  abweichen:

$$(\mathbf{T})^{\alpha\beta} = T \begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} & \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \varepsilon_{\perp} & 1 & 1 & & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & & \ddots & & 0 \\ 0 & & \ddots & & 1 & 0 \\ \vdots & \ddots & & 1 & 1 & \varepsilon_{\perp} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (4.55)$$

wobei  $d$  die Dicke des Films ist. In der wellenzahlabhängigen Form für sc-(100) liest sich dies als (siehe Gln. (2.47)-(2.52)):

$$T_{\mathbf{k}}^{11} = T_{\mathbf{k}}^{dd} = 2\varepsilon_{\parallel} T (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)), \quad (4.56)$$

$$T_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} = 2T (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \quad (1 < \alpha < d) \quad (4.57)$$

und

$$T_{\mathbf{k}}^{12} = T_{\mathbf{k}}^{21} = T_{\mathbf{k}}^{d,d-1} = T_{\mathbf{k}}^{d-1,d} = \varepsilon_{\perp} T, \quad (4.58)$$

$$T_{\mathbf{k}}^{\alpha,\alpha+1} = T_{\mathbf{k}}^{\alpha+1,\alpha} = T \quad (1 < \alpha < d-1). \quad (4.59)$$

Im Unterschied zu der im Kapitel 2 erörterten Situation besitzt der Film jedoch 2 Oberflächen. Für hinreichend dicke Filme sollte jedoch ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse der analytischen Rechnungen für die Oberfläche mit den numerischen Resultaten für Filme endlicher Dicke möglich sein.

## 4.2.1 Elektronische Struktur von sc-(100)-Filmen

Die hier vorgestellten Resultate sind in [52, 91] zu finden. Die Abbildungen in diesem Abschnitt zeigen Resultate für sc-(100)-Filme verschiedener Dicke. Das „hopping“ im Inneren der Filme beträgt  $T = 0.1$  eV.

### 4.2.1.1 Uniformes „hopping“

In diesem Unterabschnitt wird der Fall untersucht, dass das „hopping“ im gesamten Film gleich stark ist. Die Oberflächen sind dadurch charakterisiert, dass jenseits davon keine nächsten Nachbarn in der Summation  $\sum_{i,j,\alpha,\beta}$  bzw.  $\sum_{i,\alpha}$  in (4.2) bzw. (4.3) vorhanden sind. Schon diese Tatsache allein generiert eine Lagenabhängigkeit der Spektraldichte und der Quasiteilchenzustandsdichte.

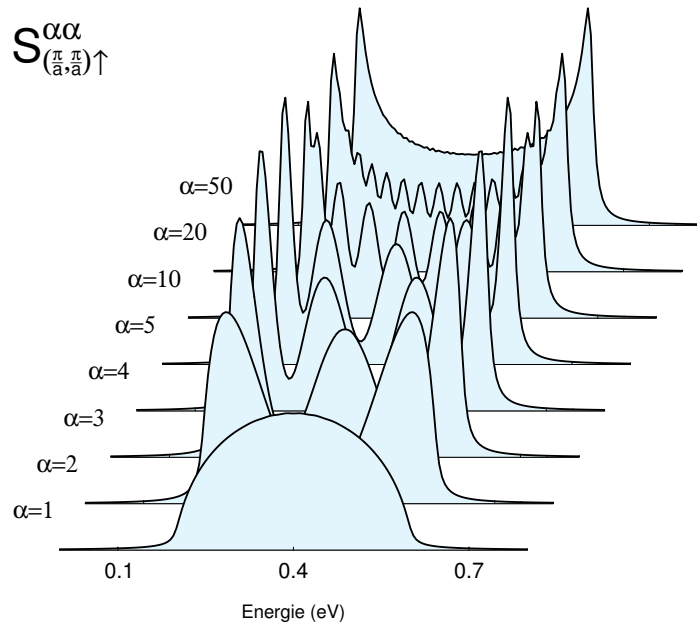


Abbildung 4.1: Lagenabhängige Spektraldichte des 100-Lagen sc-(100)-Films am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone ( $J = 0$ ,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50$ ).

**Lagenabhängige Spektraldichte ( $J = 0$ )** Wir betrachten zuerst den einfachsten Fall ausgeschalteter sf-Wechselwirkung ( $J = 0$ ), in dem somit keine Korrelationseffekte auftreten und die Spektren für Spin  $\uparrow$  und  $\downarrow$  identisch sind. Die Abbildung 4.1 zeigt die lagenabhängige Spektraldichte eines 100-Lagen sc-(100)-Films am  $\bar{M}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone, d.h.  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ , als Funktion der Energie in eV.  $S_{\mathbf{k}=\bar{M}}^{\alpha\alpha}$  ist für die ersten fünf Lagen, die 10., die 20. und die 50. (mittlere) Lage berechnet. Wir erkennen den unmittelbaren Anknüpfungspunkt zu unseren analytischen Betrachtungen, wenn wir Abbildung 4.1 mit der „lokalen Zustandsdichte einer halbumendlichen Kette“ in Abbildung 2.3 vergleichen. Wir sehen, dass die Spektraldichte für die Oberflächenlagen eines dicken Films für einen gegebenen  $\mathbf{k}$ -Vektor, sich wie erwartet wie die lokale Zustandsdichte der entsprechenden halbumendlichen Kette verhält. Die Gestalt für die erste Lage ist semielliptisch. Die Zahl der Oszillationen nimmt mit dem Lagenindex  $\alpha$  zu. Im Inneren des Films ( $\alpha = 50$ ) wird die charakteristische Form der eindimensionalen „tight-binding“-Zustandsdichte erreicht. Für die vorliegende Position am  $\bar{M}$ -Punkt in der zweidimensionalen Brillouinzone ergibt sich der Bandschwerpunkt für jede Lage durch  $T^{\alpha\alpha}(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = 0.4$  und eine Bandbreite von  $-4T^{\alpha, \alpha+1} = 0.4$  eV. Die untere Bandkante liegt bei 0.2 eV, die obere bei 0.6 eV.

Allerdings sind bei genauem Hinsehen auch graduelle Unterschiede zu entdecken, so ist der Energiebereich im Fall der numerischen Resultate etwas ausgewaschen, und die Oszillationen sind für hohe Lagenindizes (hohe Anzahl der Oszillationen) in der Amplitude nicht so ausgeprägt. Diese Effekte resultieren aus der lorenzartigen Verbreiterung der  $\delta$ -Funktionen in den numerischen Rechnungen, die zur Behandlung der  $\delta$ -Funktionen angewendet wurde. Wird an dieser Stelle mehr numerischer Aufwand getrieben, könnten beide Bilder natürlich vollständig zur Deckung gebracht werden. Da aber insbesondere die selbstkonsistente

temperatur- und lagenabhängige Rechnung bereits großen numerischen Aufwand bedeutet, wird das verwendete Verfahren beibehalten.

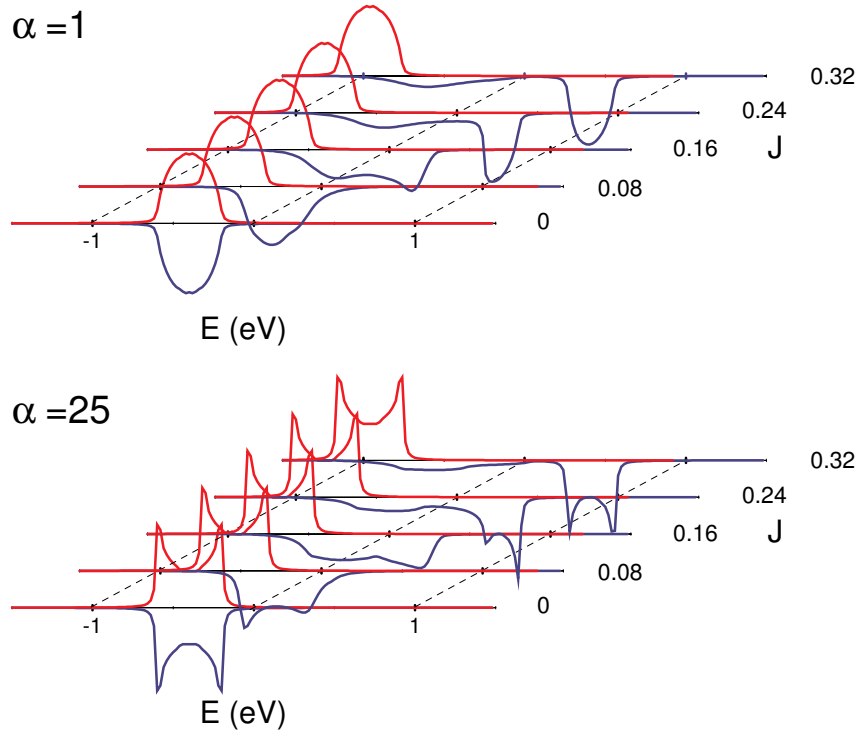


Abbildung 4.2: Spinabhängige Spektraldichte für die erste ( $\alpha = 1$ ) und die mittlere ( $\alpha = 25$ ) Lage eines 50-Lagen sc-(100)-Films am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (0,0)$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone für diverse sf-Austauschkonstanten:  $J = 0, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32$ . Der Majoritätsspinkanal  $\uparrow$  wurde rot und in positiver Richtung, der Minoritätskanal  $\downarrow$  blau und in negativer Richtung aufgetragen.

**Spin- und lagenabhängige Spektraldichte ( $J \neq 0, T = 0$ )** Im nächsten Schritt wollen wir die sf-Austauschwechselwirkung  $J$  einschalten. Die Temperatur  $T$  lassen wir weiter bei Null, sodass das f-Spinsystem ferromagnetisch gesättigt ist und die Lösung zum (exakten) Grenzfall des „magnetischen Polarons“ (S. 43) angewendet werden kann. Die Abbildung 4.2 stellt diese Situation dar. Die Spektraldichte eines 50-Lagenfilms wird am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone als Funktion der Energie für verschiedene sf-Austauschkonstanten  $J = 0, 0.08, 0.16, 0.24$  und  $0.32$  für die erste und die 25. (mittlere) Lage gezeichnet.

Für ausgeschaltete sf-Wechselwirkung  $J$  kann zwischen den  $\uparrow$ - und  $\downarrow$ -Spinelektronen nicht unterschieden werden, die Spektren fallen zusammen. Wir erhalten die aus Abbildung 4.1 bekannten Kurven für die Innen- und Oberflächenlage, wobei jedoch wegen der Dispersion und der Wahl eines anderen  $\mathbf{k}$ -Punktes die Energieposition unterschiedlich ist.

Wird die sf-Wechselwirkung eingeschaltet, so wird das Spektrum der  $\uparrow$ -Elektronen starr um die konstante Energie  $-\frac{1}{2}JS$  verschoben, da dieses Elektron keinerlei Möglichkeit hat

seinen Spin mit dem völlig ferromagnetisch ausgerichteten f-Spinsystem auszutauschen. Dies ist jedoch für das  $\downarrow$ -Elektron möglich. Für kleine Werte für den sf-Austausch  $J$  beginnt eine leichte Verformung der freien Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte. Für mittlere und starke Kopplungen teilt sich das Spektrum in zwei Anteile. Der Anteil bei höheren Energien stellt eine Polarisierung der unmittelbaren Spinumgebung des Elektrons durch wiederholte Emission und Reabsorption von Magnonen dar. Das Ergebnis ist das auf S. 46 erörterte polaronenartige Quasiteilchen: *Magnetisches Polaron*. Der Anteil bei niedrigeren Energien ist ein Streuband, das der Emission eines Magnons durch ein  $\downarrow$ -Spin-Elektron, jedoch *ohne* Reabsorption, aber mit Umkehr des Elektronenspins, entspricht.

Diese generelle Beschreibung trifft sowohl auf die erste als auch auf die mittlere Lage zu, offenbar modifiziert die zugehörige Selbstenergie die unterschiedlichen freien Spektraldichten in charakteristischer Weise.

#### 4.2.1.2 Modifiziertes „hopping“

In diesem Abschnitt soll nun das „hopping“ in den Oberflächenlagen und zwischen diesen und den jeweils nächsten Lagen gemäß Gl. (4.55) variiert werden, um den Einfluss der Oberfläche realistischer zu berücksichtigen. Im Weiteren verweilen wir bei  $T = 0$ , also im Gültigkeitsbereich des exakten Grenzfalls des Magnetischen Polarons.

**$\uparrow$ -Spin-Elektron** Wie bereits erwähnt, führt  $J$  für das  $\uparrow$ -Spin-Elektron lediglich zu einer starren Verschiebung des Spektrums. Wir wählen deshalb o.B.d.A.  $J = 0$ , um den Einfluss des veränderten „hopping“ zu studieren.

Abbildung 4.3 zeigt die lagenabhängige lokale Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte für den gleichen Wellenvektor  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  wie in Abbildung 4.2. Das „hopping“ innerhalb der Oberflächenlagen wurde verändert ( $\varepsilon_{\parallel} \neq 0$ ), während das „hopping“ zwischen dieser und der nächsten Lage konstant bleibt ( $\varepsilon_{\perp} \equiv 1$ ). Die Abweichungen im „hopping“ innerhalb der Lage führen für  $\varepsilon_{\parallel} < 1$  zur Verlagerung von spektralem Gewicht zu kleineren Energien und für  $\varepsilon_{\parallel} > 1$  zu höheren Energien. Diese Verschiebungen sind am prominentesten innerhalb der Oberflächen und fallen zum Inneren schnell ab. Für die innere, volumenartige ( $\alpha = 50$ ) Lage des 100-Lagenfilms hat die Variation des „hopping“ an den Oberflächen keine Auswirkungen.

Wenn diese Veränderung groß genug wird, verursacht die Verschiebung von spektralem Gewicht das Abspalten eines  $\delta$ -artigen Oberflächenzustands. Das Abspalten passiert am  $\bar{M}$ -Punkt genau bei  $\varepsilon_{\parallel} < 0.75$  (entspricht  $\tilde{h}_1 = 0.5$  im analytischen Modell) an der unteren Bandkante bzw. für  $\varepsilon_{\parallel} > 1.25$  ( $\tilde{h}_1 = -0.5$ ) an der oberen Bandkante. Die Effekte, die bei reduziertem „hopping“ auftreten, sind spiegelsymmetrisch bezüglich der Energie zu den Effekten, die bei um den gleichen Betrag erhöhtem „hopping“ zu beobachten sind.

Das erhaltene Bild stimmt mit unseren Rechnungen für das analytische Modell im Abschnitt 2.4.1 überein. Die Abbildung 2.10 und 2.11 zeigen die Resultate für die Oberflächenlage für Wellenvektoren  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Wir erkennen hier auch, dass die Resultate auch symmetrisch bezüglich  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  sind. Ergebnisse für die anderen Lagen ( $\alpha > 1$ ) sind in unserem analytischen Modell ebenfalls exakt bekannt, wenn die effektiven Parameter  $\tilde{h}_1$  und  $\tilde{h}_2$ , wie bei der ersten Lage festgelegt wurden.

Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4.4 exemplarisch für  $\varepsilon_{\parallel} = 1.2, 1.5$  ( $\tilde{h}_1 = 0.4, 1$ ) zu



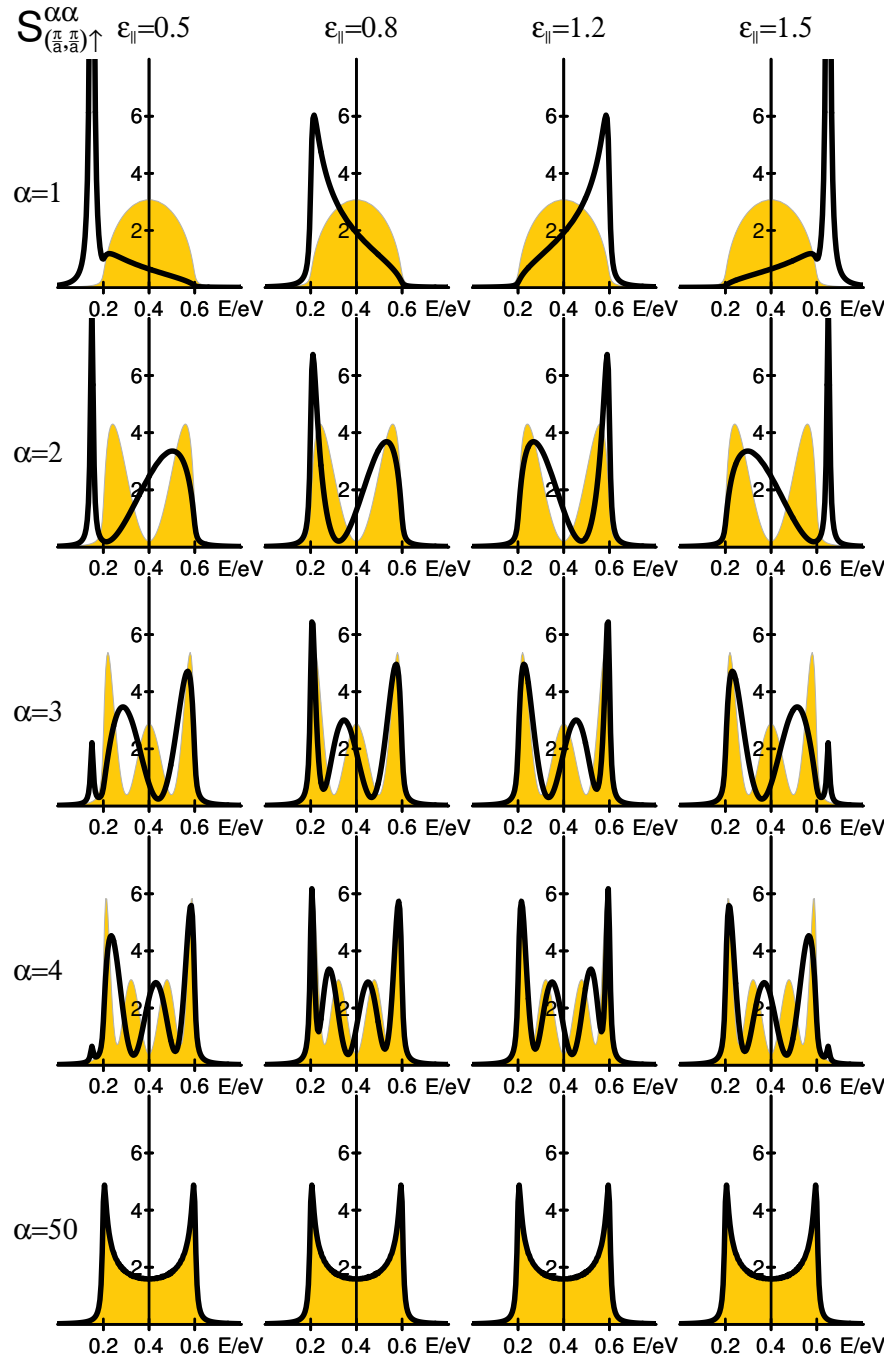


Abbildung 4.3: Lagenabhängige Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte ( $J = 0$ ) für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 3, 4, 50$  eines 100-Lagenfilms am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone als Funktion der Energie in eV. Zwischen den verschiedenen Spalten wurde das „hopping“ innerhalb der ersten Lage um den Faktor  $\epsilon_{||} = 0.5, 0.8, 1.2, 1.5$  verändert, während das „hopping“ zwischen erster und zweiter Lage unverändert blieb ( $\epsilon_{\perp} = 1$ ) - schwarze Linie. Der gelbe Hintergrund zeigt die Ergebnisse für uniformes „hopping“ ( $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{||} = 1$ ).

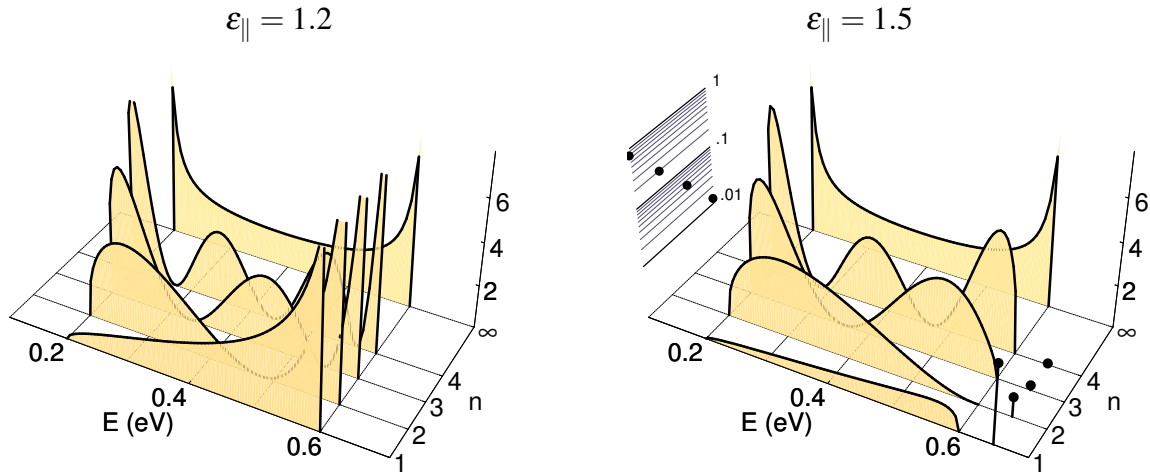


Abbildung 4.4: Resultate aus der analytischen Rechnung für die Oberfläche eines halb-unendlichen Kristalls für die Parameter aus Abbildung 4.3. Der logarithmische Plot für  $\epsilon_{||} = 1.5$  zeigt das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände.

sehen. Die Übereinstimmung mit den numerischen Rechnungen für den 100-Lagenfilm ist sehr gut. Die Information aus der analytischen Rechnung ist jedoch genauer, insbesondere ist für  $\epsilon_{||} = 1.5$  das Verhalten der Oberflächen-Peaks besser zu erkennen. In der ersten Lage besitzt der Oberflächenzustand ein spektrales Gewicht von 0.75. Dieses fällt rasch exponentiell ins Innere ab. Entsprechend nimmt die Spektraldichte im Volumenbereich zwischen 0.2 eV und 0.6 eV mit wachsendem Abstand zur Oberfläche zu.

Die Abbildung 4.5 zeigt den anderen Fall, d.h. wir modifizieren nur das „hopping“ zwischen den Oberflächenebenen und ihrer Nachbarlage ( $\epsilon_{\perp} = 0.4, 0.7, 1.3, 2.5$ ). Die restlichen „hopping“-Matrixelemente des 100 Lagenfilms bleiben konstant ( $\epsilon_{||} \equiv 1$ ).

Wird das „hopping“ zwischen den Oberflächenebenen und ihrer Nachbarlage reduziert ( $0 < \epsilon_{\perp} < 1$ ), so wird spektrales Gewicht symmetrisch von den Bandkanten zum Zentrum verschoben. Im Grenzfall  $\epsilon_{\perp} \rightarrow 0$ , der  $\tilde{h}_2 = 1$  im analytischen Modell entspricht, ist das gesamte spektrale Gewicht der ersten Lage in einem  $\delta$ -Peak bei 0.4 eV konzentriert, während sich die zweite Lage  $\alpha = 2$  der Form der Spektraldichte der Oberflächenebene des im Fall des uniformen „hopping“ nähert (siehe S. 16).

Wird das „hopping“ hingegen vergrößert, also  $\epsilon_{\perp} > 1$ , so wird das spektrale Gewicht symmetrisch in Richtung der Bandkanten verteilt. Für eine ausreichend starke Erhöhung der Kopplung  $\epsilon_{\perp} > \sqrt{2}$  (entsprechend  $\tilde{h}_2 = 1 - \sqrt{2}$ ) spaltet dann gleichzeitig je ein Oberflächenzustand ober- bzw. unterhalb des Bandes ab. Diese Oberflächenzustände sind für  $\epsilon_{\perp} = 2.5$  in den ersten vier Lagen gut zu erkennen.

Genauere Aussagen sind wieder mit dem analytischen Modell zu gewinnen, dessen Resultate in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Hier sind für die gleichen Parameter wie in der numerischen Rechnung  $\epsilon_{\perp} = 0.4, 0.7, 1.3, 2.5$  ( $\tilde{h}_2 = 0.6, 0.3, -0.3, -1.5$ ) die lagenabhängige Spektraldichte der ersten vier Lagen und einer Lage im Inneren gezeichnet. Für die größte Kopplung zwischen erster und zweiter Lage  $\epsilon_{\perp} = 2.5$  ( $\tilde{h}_2 = -1.5$ ) erhalten wir zwei sehr prominente Oberflächenzustände. In der ersten Lage  $\alpha = 1$  besitzen sie jeweils ein

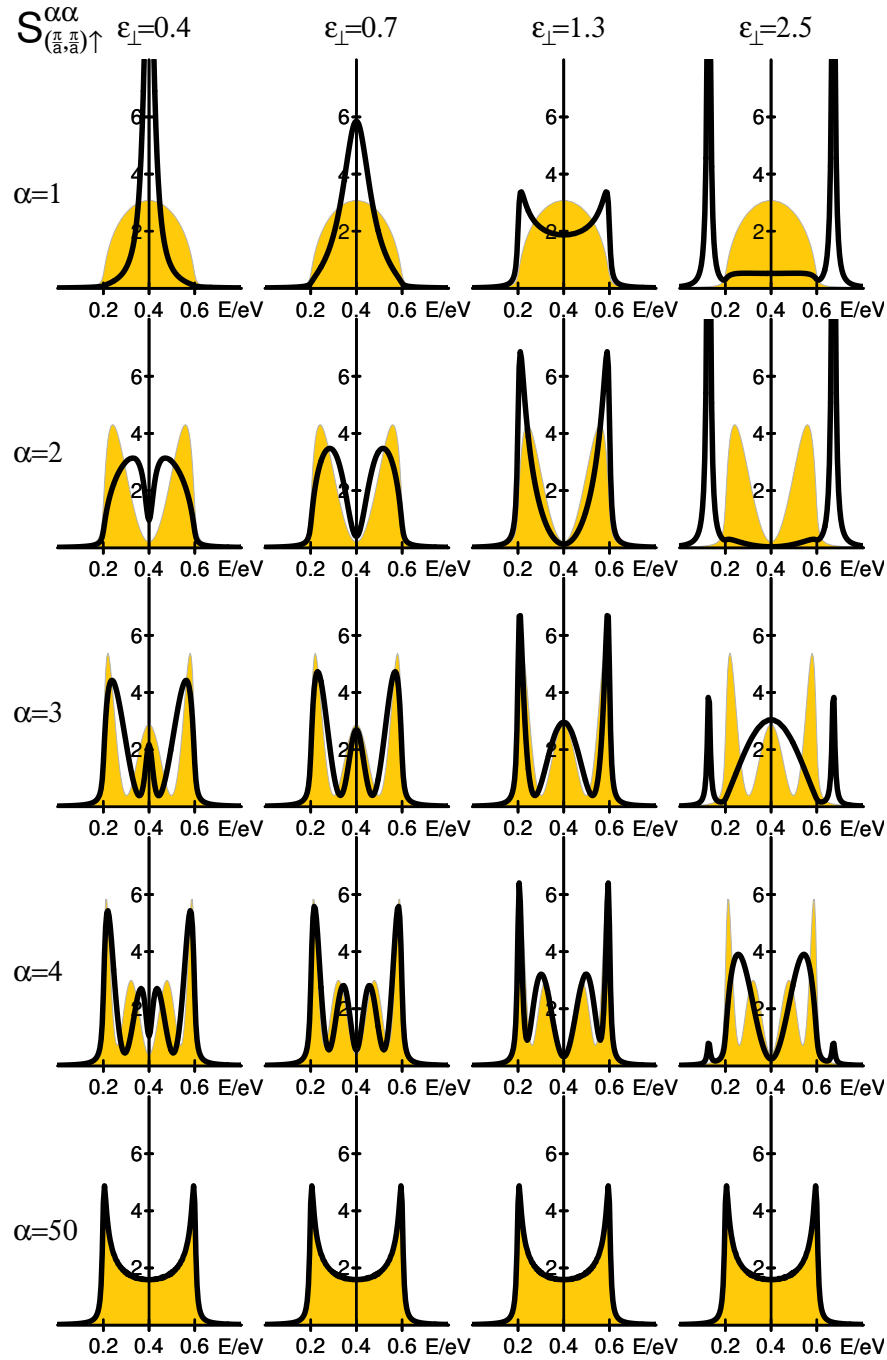


Abbildung 4.5: Lagenabhängige Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte ( $J = 0$ ) für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 3, 4, 50$  eines 100-Lagenfilms am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone als Funktion der Energie in eV. Zwischen den verschiedenen Spalten wurde das „hopping“ zwischen der ersten und der zweiten Lage um den Faktor  $\epsilon_{\perp} = 0.4, 0.7, 1.3, 2.5$  verändert, während das „hopping“ innerhalb der ersten Lage unverändert bleibt ( $\epsilon_{\parallel} = 1$ ) - schwarze Linie. Der gelbe Hintergrund zeigt wiederum die Ergebnisse für uniformes „hopping“ ( $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} = 1$ ).

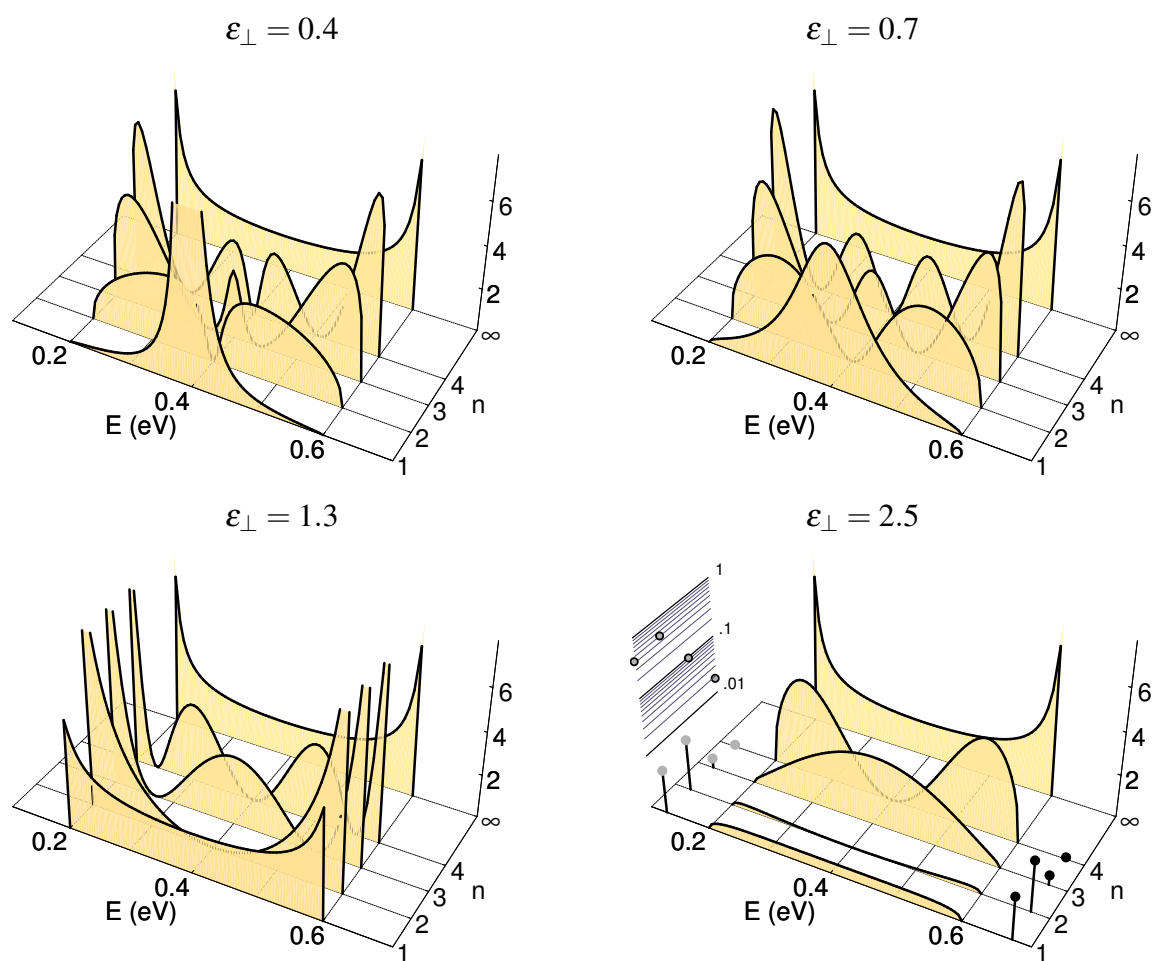


Abbildung 4.6: Resultate aus der analytischen Rechnung für die Oberfläche eines halb-unendlichen Kristalls für die Parameter aus Abbildung 4.5. Der logarithmische Plot für  $\varepsilon_{\perp} = 2.5$  zeigt das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände.

spektrales Gewicht von etwa 0.405, während in der zweiten Lage ihr Gewicht sogar noch etwas höher, nämlich etwa 0.482, ist. Der exponentielle Abfall ins Innere gilt also exakt erst ab der zweiten Lage  $\alpha = 2$ . Ausdruck findet dieses Verhalten auch in dem Anteil der Spektraldichte, die innerhalb des Volumenbandbereichs 0.2 eV - 0.6 eV liegt. Dieser beträgt in der ersten Lage  $\alpha = 1$  19%, während es in der zweiten Lage  $\alpha = 2$  nur 4% sind.

**↓-Spin-Elektron** Die lokale Spin-↓-Spektraldichte der Oberflächelage eines 100-Lagenfilms am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone ist in Abbildung 4.7 für verschiedene Werte der sf-Austauschkonstanten zu sehen. Auf der linken Seite der Abbildung ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ) wurde das „hopping“ innerhalb der Oberflächelage, auf der rechten Seite der Abbildung ( $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ) verändert.

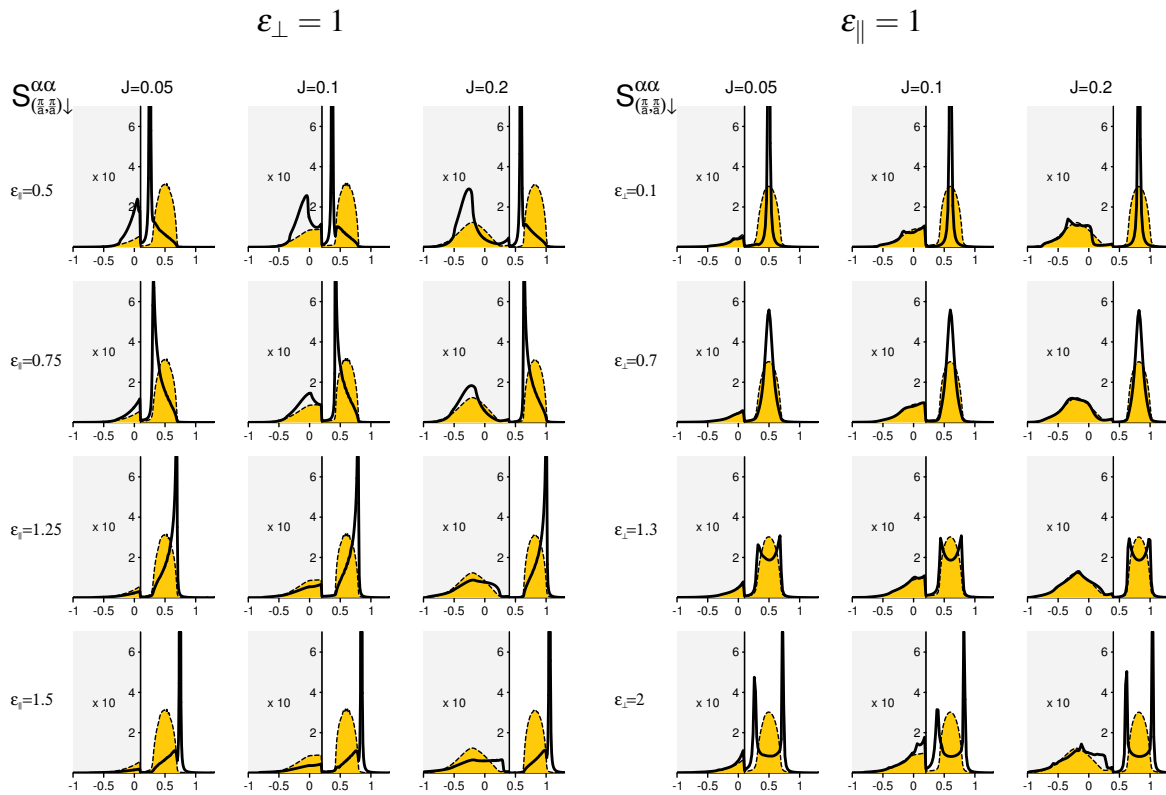


Abbildung 4.7: Lagenabhängige Spin-↓-Spektraldichte der Oberflächelage eines 100-Lagenfilms für  $T = 0$  am  $\bar{M}$ -Punkt ( $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ) der zweidimensionalen Brillouinzone für die sf-Austauschkonstanten  $J = 0.05, 0.1, 0.2$  als Funktion der Energie in eV. Die gestrichelten gelb gefüllten Kurven zeigen jeweils die Spektraldichte für uniformes „hopping“. Im grau hinterlegten Bereich der Spektren (bei niedrigeren Energien) wurden die Werte zur besseren Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert. **Links** ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ): Modifiziertes „hopping“ innerhalb der Oberflächelage  $\varepsilon_{\parallel} = 0.5, 0.75, 1.25, 1.5$ . **Rechts** ( $\varepsilon_{\parallel} = 1$ ): Modifiziertes „hopping“ zwischen der Oberflächelage und der nächsten Lage  $\varepsilon_{\perp} = 0.1, 0.7, 1.3, 2$ .

Analog zum Spin-↑-Fall spalten Oberflächenzustände im Polaronenband des Spektrums ab. Dieser Effekt ist kaum von der Stärke der sf-Wechselwirkung abhängig, lediglich nimmt

natürlich mit wachsendem  $J$  das spektrale Gewicht des Polaronenbandes insgesamt in dem Maße ab, in dem der (niederenergetische) Streuanteil zunimmt. Im Unterschied zum Spin- $\uparrow$ -Fall sind die Symmetrien der Spektren für  $\varepsilon_{\perp} = 1$ :  $\varepsilon_{\parallel} = 1 + x \rightarrow \varepsilon_{\parallel} = 1 - x$  (Abbildungen 4.3 und 4.4) bzw. innerhalb der Spektren für  $\varepsilon_{\parallel} = 1$  (Abbildungen 4.5 und 4.6) nicht mehr vorhanden.

Der niederenergetische Streuanteil ist als Konsequenz des um  $\varepsilon_{\parallel}$  bzw.  $\varepsilon_{\perp}$  modifizierten Spin- $\uparrow$ -Spektrums ebenfalls verändert. Diese Änderungen geschehen im Streuanteil aber in einem über die gesamte zweidimensionale Brillouinzone integrierten Sinne. So generieren  $\varepsilon_{\perp} < 1$  und  $\varepsilon_{\parallel} < 1$  Streubänder mit effektiv kleiner Bandbreite, da insgesamt in der Brillouinzone spektrales Gewicht in Richtung des Streubandschwerpunktes verschoben wird, während bei  $\varepsilon_{\perp} > 1$  und  $\varepsilon_{\parallel} > 1$  genau der gegenteilige Effekt (effektive Verbreiterung durch Verschiebung von spektralem Gewicht in Richtung der Bandkanten) auftritt.

Diese Verbreiterung führt bei der Existenz von Oberflächenzuständen an der Außenseite der Dispersionskurve, die in Abbildung 4.8 für  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 1.6$  gezeigt ist, dazu, dass der Streuanteil der Oberflächenlage Energiebereiche umfasst, die im Inneren nicht besetzt sind, sodass selbst im Streuanteil ein kontinuierliches Spektrum von Oberflächenzuständen beobachtet werden kann. Die zugehörigen Zustände könnte man als Oberflächenzustände mit endlicher Lebensdauer interpretieren. Abbildung 4.8 zeigt einen Dichteplot der Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte für die sf-Austauschkonstante  $J = 0, 0.3$  für die erste, zweite und die Mittellage eines 50-Lagenfilms als Funktion der Energie und des zweidimensionalen Wellenvektors  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Es wurde das „hopping“ innerhalb der ersten Lage variiert. Im Fall von reduziertem „hopping“  $\varepsilon_{\parallel} = 0.4$  liegt der abgespaltene Oberflächenzustand an der inneren Seite der Dispersionskurve, was eine Verschmälerung des Polaronenbandes und der lokalen Zustandsdichte bewirkt. Wird das „hopping“ hingegen erhöht ( $\varepsilon_{\parallel} = 1.6$ ), so sind die abgespaltenen Oberflächenzustände an der Außenseite der Dispersionskurve zu finden und das anfänglich erwähnte Szenario mit verbreitertem Streuanteil tritt auf.

Während die Beschreibung des Spin- $\uparrow$ -Elektrons in unserem analytischen Modell aus Kapitel 2 exakt möglich war und sogar bessere Resultate lieferte, ist die Situation für den Spin- $\downarrow$ -Fall komplizierter. Aber auch für diesen Fall ist es mit kleinen Einschränkungen, zumindest für  $T = 0$  (Grenzfall magnetisches Polaron), möglich Resultate zu erhalten. Elemente der Rechnung sind im Anhang A.5 zu finden. In der hier benutzten Form wird der Streuanteil in seiner Gestalt als lagenunabhängig angenommen. Aber auch diese Näherung liefert eine recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der numerischen Rechnung für den 50-Lagenfilm in Abbildung 4.8.

Abbildung 4.9 zeigt die Ergebnisse der analytischen Rechnung für die Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte für die gleiche Situation wie in Abbildung 4.8, jedoch nicht als Dichteplot. Wir erkennen eine gute Übereinstimmung, jedoch ist der Bereich des Streubandes für  $\varepsilon_{\parallel} = 1.6$  in der Oberflächenlage nicht breiter als im Inneren. Dies ist eine Konsequenz der verwendeten Näherung  $C_{\alpha} = C_{\infty}$  (siehe Anhang A.5).

Der Anwendungsbereich für unser analytisches Modell ist mit  $T = 0$  erschöpft. Es hat jedoch wesentlich zum prinzipiellen Verständnis von Oberflächenzuständen in sf-Filmen beigetragen.

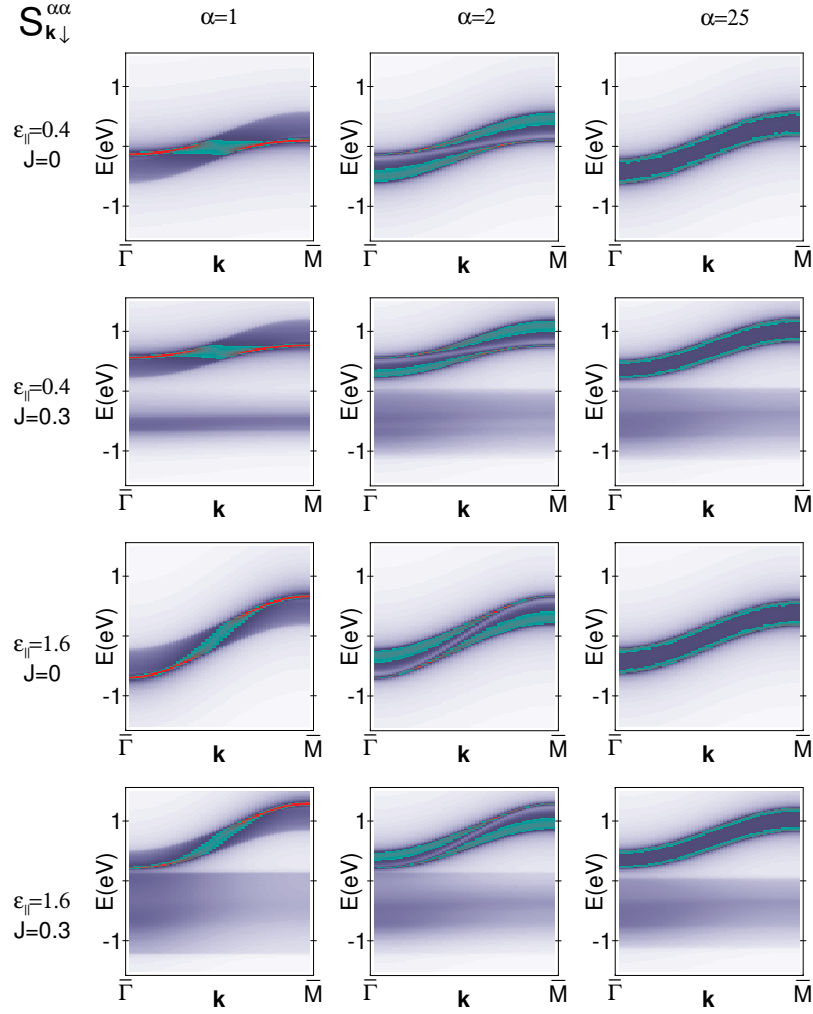


Abbildung 4.8: Dichteplots der Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte für die Lagen:  $\alpha = 1, 2, 25$  eines 50-Lagenfilms als Funktion der Energie und des zweidimensionalen Wellenvektors  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$ . Die sf-Austauschkonstante ist  $J = 0, 0.3$  und das „hopping“ innerhalb der ersten Lage um den Faktor  $\epsilon_{\parallel} = 0.4, 1.6$  modifiziert. Das „hopping“ zwischen allen Lagen bleibt dabei unverändert.

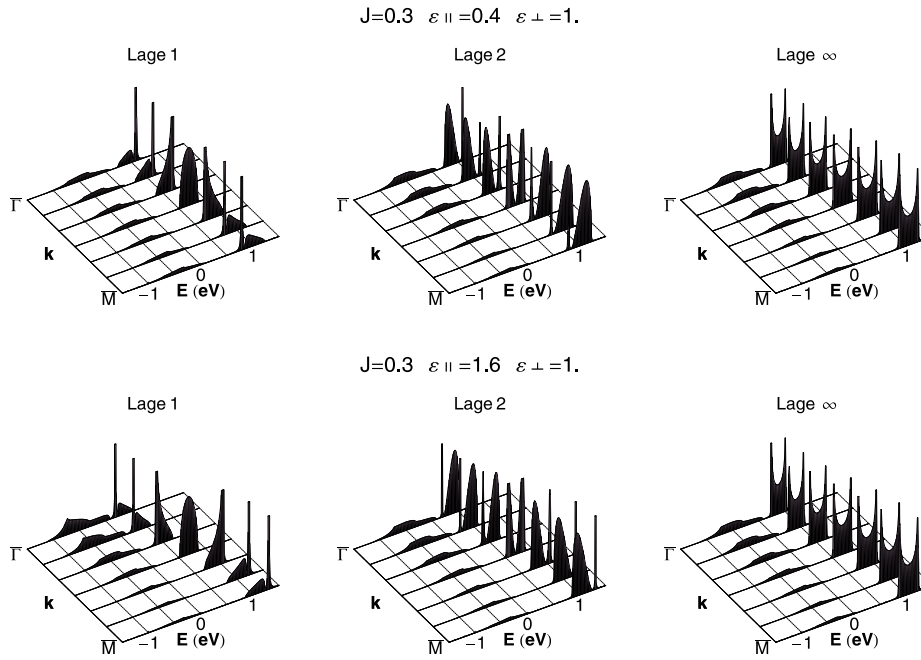


Abbildung 4.9: Lokale Spin- $\downarrow$ -Spektraldichten der ersten beiden Lagen und einer Lage im Volumen für die sf-Austauschkonstante  $J = 0.3$  und für verändertes „hopping“ innerhalb der Oberflächelage ( $\varepsilon_{||} = 0.4, 1.6$ ) berechnet mit dem analytischen Zugang aus Kapitel 2. Das „hopping“ zwischen allen Lagen bleibt unverändert ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ).

## 4.2.2 Temperaturabhängige Oberflächenzustände

In diesem Abschnitt soll es darum gehen, welchen Einfluss die Temperatur auf das Verhalten der Oberflächenzustände in Filmen lokaler Momente hat.

Die Rechnungen für endliche Temperaturen bis zur Curie-Temperatur wurden an einem 20-Lagen sc-(100)-Film mit  $T = -0.1$  eV durchgeführt. Die Wahl einer geringeren Filmdicke ist nötig, da die Berechnung der benötigten f-Spin-Korrelationsfunktionen Gl. (4.50), die im nächsten Abschnitt dargestellt wird, numerisch aufwändiger ist und auch das elektronischen Teilsystems eine kompliziertere, selbstkonsistente Lösung der Gleichungen (4.38) und (4.39) erfordert. Andererseits ist eine gewisse Mindestdicke erforderlich, damit eine Unterscheidung zwischen Oberflächenverhalten und dem im Volumen sinnvoll ist. Für unsere Zwecke scheint die Dicke  $n = 20$  ein vernünftiger Kompromiss zu sein.

Die Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenzustände jeweils am  $\bar{M}$ - und  $\bar{\Gamma}$ -Punkt (blau bzw. rot gezeichnet) der zweidimensionalen Brillouinzone für verschiedene Modifikationen des „hopping“ nahe der Oberfläche.

In Abbildung 4.10 wurde zum Vergleich auch noch die Spektraldichte der mittleren Lage  $\alpha = 10$  dargestellt. Wir erkennen, dass für 50% erhöhtes „hopping“ innerhalb der Oberflächelage ( $\varepsilon_{||} = 1.5$ ) bei Beibehaltung des sonstigen „hopping“ ( $\varepsilon_{\perp} = 1$ ) die Oberflächenzustände für alle Temperaturen (am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu niedrigeren Energien, am  $\bar{M}$ -Punkt zu höheren) deutlich abspalten. Diese Abspaltung am äußeren Ende der Dispersionskurve liefert in der lagenabhängigen Zustandsdichte eine effektive Verbreiterung. Ausgehend von  $T = 0$  nähern sich mit steigender Temperatur die Positionen der Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  Ober-



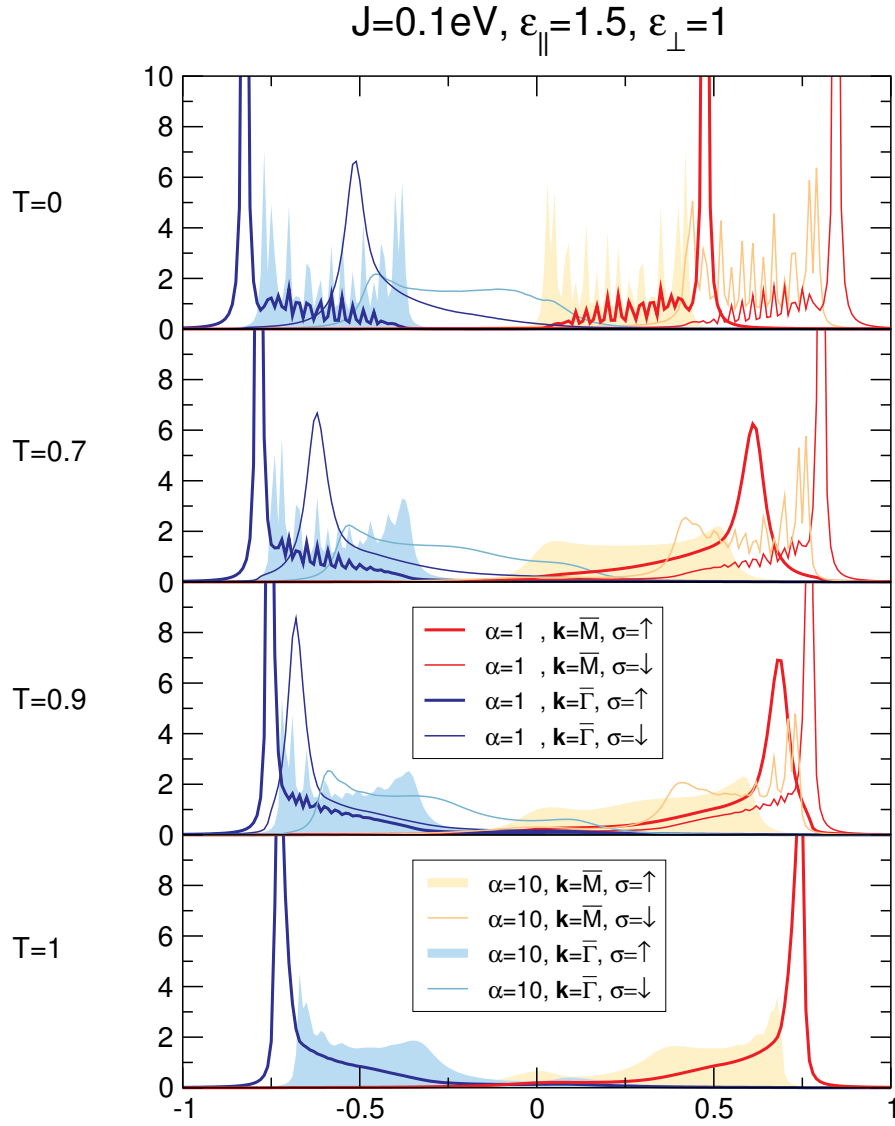


Abbildung 4.10: Lokale Spektraldichte der Oberflächen- und Mittellage eines 20-Lagen sc-(100)-Films  $S_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\alpha}$  am  $\bar{M}$ - und  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen  $T = 0, 0.7, 0.9, 1$  in Einheiten der Curie-Temperatur, mit erhöhtem „hopping“ innerhalb der Oberflächelage  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5, \varepsilon_{\perp} = 1$ .

flächenzustände einander an, bis sie bei der Curie-Temperatur zusammenfallen. Es liegt hier also sowohl am  $\bar{\Gamma}$ - als auch am  $\bar{M}$ -Punkt *Stoner-artiges* Verhalten vor.

Die Oszillationen, die bei Energien von etwa  $-0.6$  eV,  $0.3$  eV und  $0.7$  eV zu sehen sind, haben ihre Ursache in der endlichen Dicke unseres Modellfilms. Streng genommen besteht das Spin- $\uparrow$ -Spektrum für  $T = 0$  aus einer Reihe von  $\delta$ -Peaks mit verschiedenen Gewichten. Dieser Effekt ist auch in Abbildung 4.11 und 4.12 zu sehen.

Die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4.11 im Fall von um 50% reduziertem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage ( $\epsilon_{\parallel} = 0.5$ ) zeigt ein andersartiges Bild. Hier wird die paramagnetische Situation nicht durch die Verschiebung der energetischen Position der Oberflächenzustände erreicht, sondern diese Positionen bleiben etwa unverändert. Es wird jedoch mit wachsender Temperatur solange spektrales Gewicht zwischen den Spin- $\uparrow$  und den Spin- $\downarrow$  Oberflächenzuständen verschoben, bis bei der Curie-Temperatur beide gleich stark besetzt sind. Dies wird als „*spin-mixing*“-Verhalten bezeichnet.

Schließlich zeigt Abbildung 4.12 die Ergebnisse für erhöhtes „hopping“ zwischen der Oberflächen- und der nächsten Lage  $\epsilon_{\perp} = 2$  während das „hopping“ innerhalb aller Lagen unverändert bleibt ( $\epsilon_{\parallel} = 1$ ). Hier spalten bei  $T = 0$  an jedem  $\mathbf{k}$ -Punkt in der gesamten zweidimensionalen Brillouinzone je ein Oberflächenzustand oberhalb und einer unterhalb des Bandes (ähnlich Abbildung 2.12) ab. Wird die Temperatur hochgefahren, verhalten sich die Oberflächenzustände an der Außenseite der Dispersion Stoner-artig, während sie an der Innenseite eher „*spin-mixing*“-Verhalten zeigen. Die Oberflächenzustände an der Innenseite der Dispersionskurve sind allerdings mit steigender Temperatur immer schwerer auszumachen, da der Streuanteil, der im gleichen Energiebereich angesiedelt ist, mit wachsender Temperatur stark zunimmt.

Das von uns untersuchte Modell ermöglicht offenbar sowohl Stoner-artiges als auch „*spin-mixing*“-Verhalten. Welches Verhalten vorliegt, hängt sowohl von der Position in der zweidimensionalen Brillouinzone als auch von der Modifikation vom „hopping“ nahe der Oberfläche ab.

Die Ergebnisse unserer Modellrechnungen passen diesbezüglich gut zu Messungen der Photoemission und inversen Photoemission an Gd(1000)-Filmen [92, 93, 94, 95, 96].

Der Einfluss des sf-Austausches  $J$  ist besonders gut im Dichteplot Abbildung 4.13 zu erkennen. Das „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage ist wie in Abbildung 4.10 um 50% erhöht:  $\epsilon_{\parallel} = 1.5$ ,  $\epsilon_{\perp} = 1$ , jedoch wurde der sf-Austausch etwas größer gewählt ( $J = 0.2$ ), um den Einfluss der Korrelation zu verdeutlichen. Wir sehen, wie sich die Oberflächenzustände im Spin- $\uparrow$ -Spektrum bei der Temperatur Null an der Außenseite der Dispersionskurve nahe  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  entlangschlängeln. Im mittleren Wellenvektorbereich ist lediglich eine erhöhte Spektraldichte zu beobachten. Oberflächenzustände existieren in diesem Bereich der Brillouinzone nicht. Dieses Verhalten ist das gleiche wie in Abbildung 2.11, jedoch ist das Spektrum noch um  $\frac{1}{2}JS$  zu niedrigeren Energien verschoben.

Während es einem Spin- $\uparrow$ -Elektron nicht möglich ist, unter Emission eines Magnons einen „spin-flip“ zu vollführen, da das System der lokalisierten Spins vollständig ferromagnetisch ausgerichtet sein soll bei  $T = 0$ , ist dies für das Spin- $\downarrow$ -Elektron möglich. In der Spin- $\downarrow$ -Spektraldichte ist gut zu erkennen, dass im Bereich oberhalb von etwa  $0.3$  eV die Anregungen magnetische Polaronen sind, also scharfe Anregungen, die Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer entsprechen. Unterhalb dieser Energie ist deutlich der Streuanteil zu erkennen. Dieser ist für kleine Temperaturen in der Nähe des  $\bar{M}$ -Punktes am stärksten

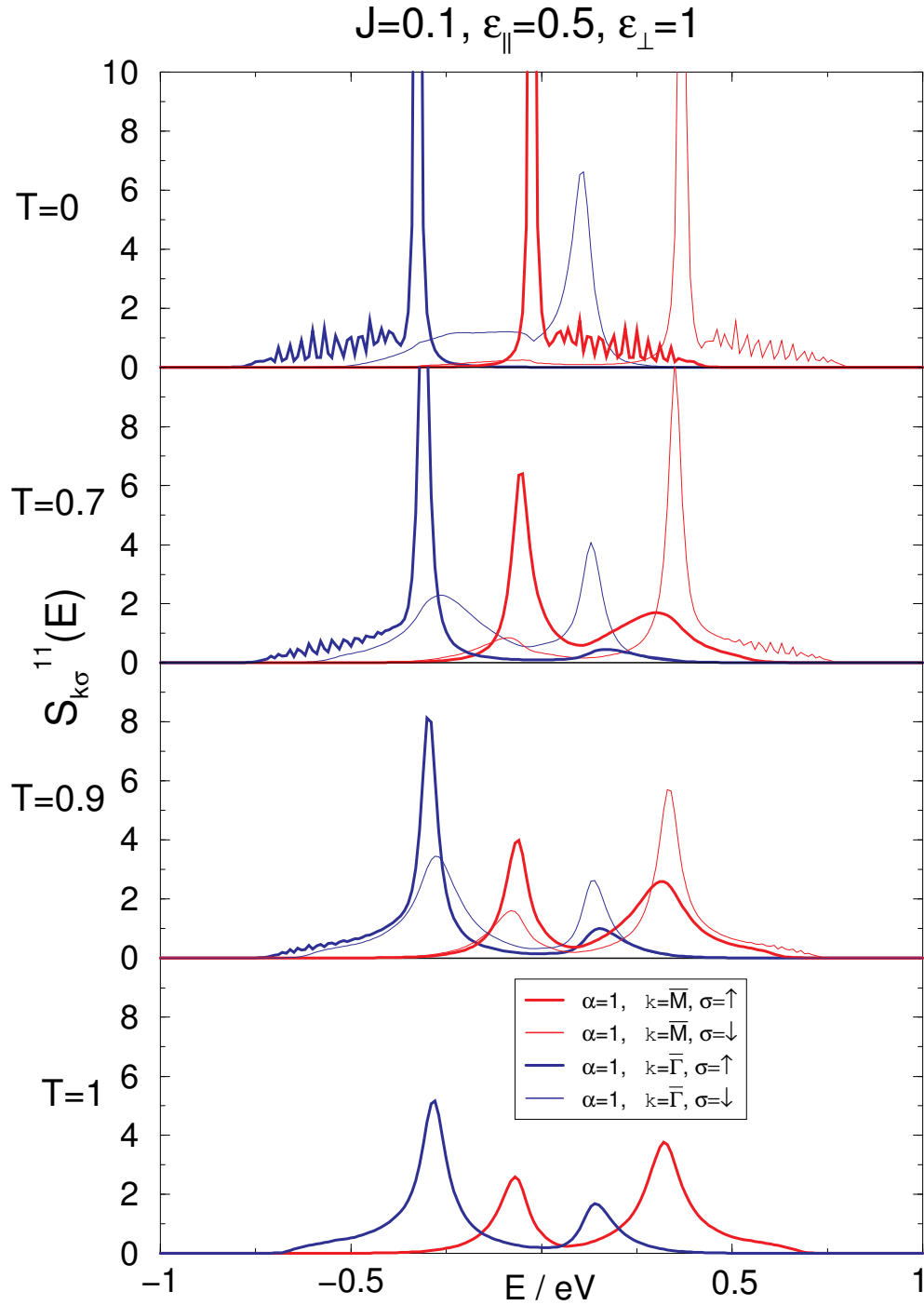


Abbildung 4.11: Lokale Spektraldichte der Oberflächenlage eines 20-Lagen sc-(100)-Films  $S_{k\sigma}^{11}$  am  $\bar{M}$ - und  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen  $T = 0, 0.7, 0.9, 1$  in Einheiten der Curie-Temperatur mit reduziertem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage  $\varepsilon_{\parallel} = 0.5, \varepsilon_{\perp} = 1$ .

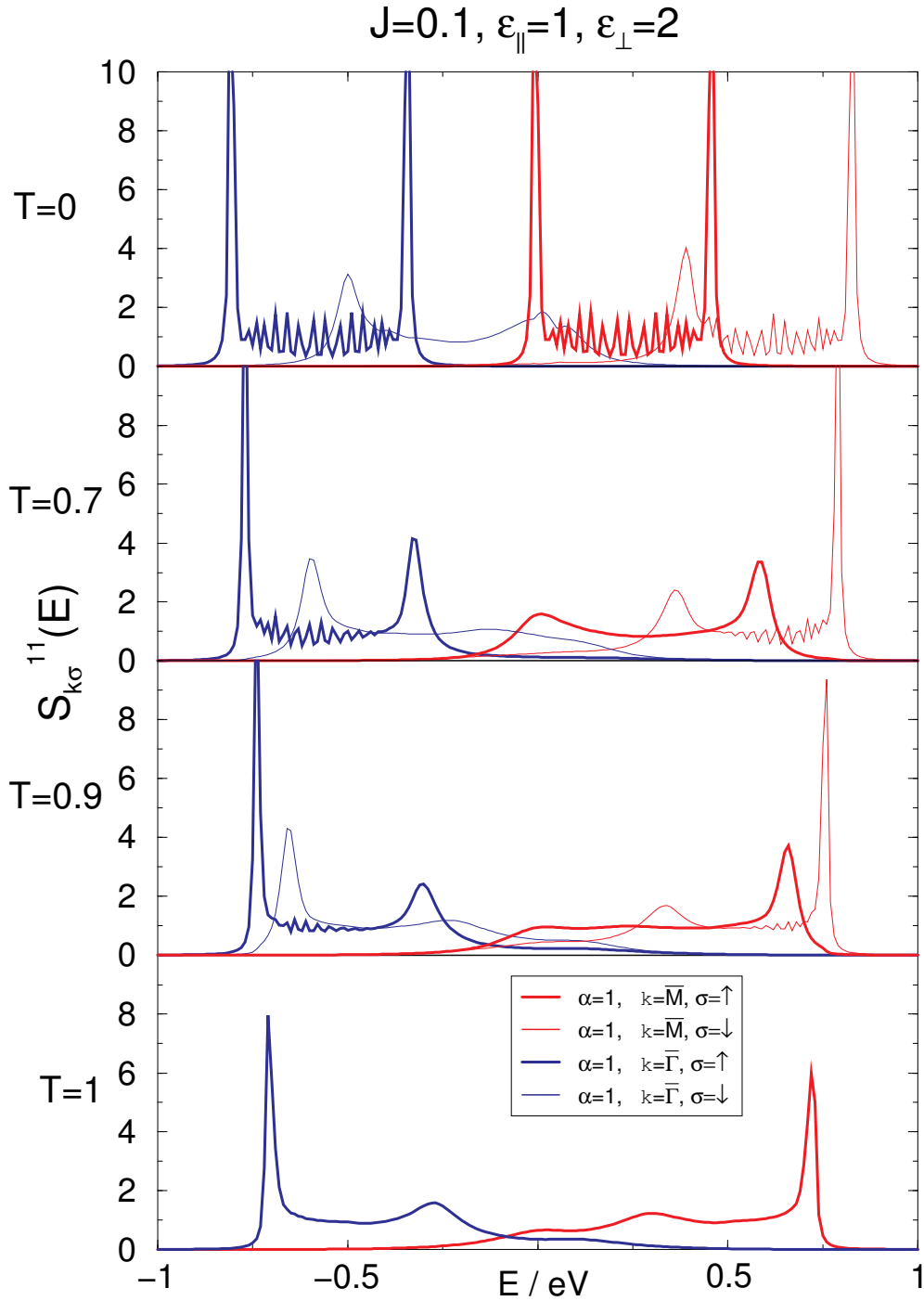


Abbildung 4.12: Lokale Spektraldichte der Oberflächelage eines 20-Lagen sc-(100)-Films  $S_{k\sigma}^{11}$  am  $\bar{M}$ - und  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen  $T = 0, 0.7, 0.9, 1$  in Einheiten der Curie-Temperatur mit erhöhtem „hopping“ zwischen der Oberflächen- und der nächsten Lage  $\varepsilon_{\perp} = 2, \varepsilon_{\parallel} = 1$ .

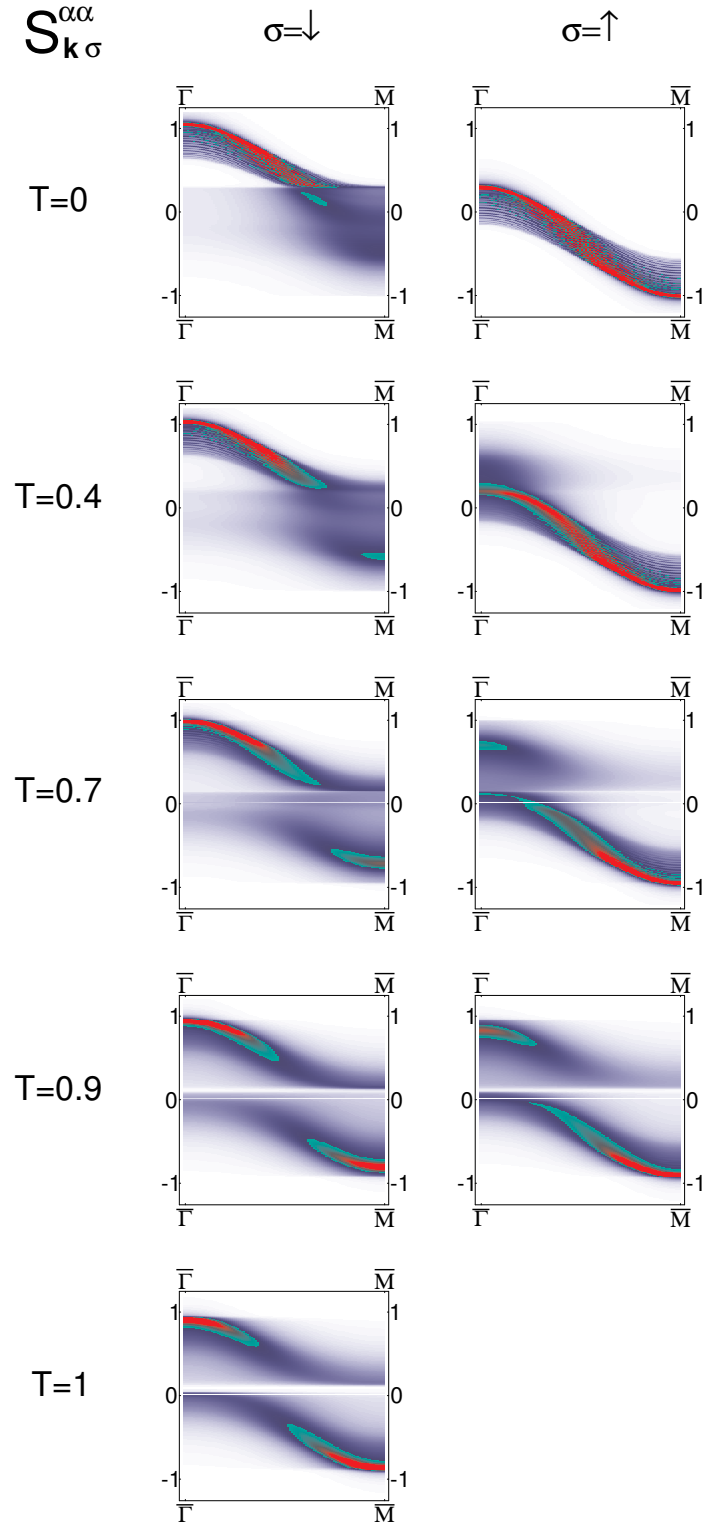


Abbildung 4.13: Lokale Spektraldichte der Oberflächenlage  $\mathbf{k} \in (\bar{\Gamma}, \bar{M})$  für beide Spinorientierungen und für die Temperaturen  $T = 0, 0.4, 0.7, 0.9, 1$  in Einheiten der Curie-Temperatur mit erhöhtem „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage  $\varepsilon_{\parallel} = 1.5$ ,  $\varepsilon_{\perp} = 1$ , der sf-Austausch ist  $J = 0.2$ .

und nimmt zum  $\bar{\Gamma}$ -Punkt hin ab.

Mit wachsender Temperatur bildet sich auch im Spin- $\uparrow$ -Spektrum ein Streuband heraus. Hier ist dieses in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes stärker und nimmt, zumindest für mittlere Temperaturen in Richtung  $\bar{M}$  ab.

Näheren wir uns der Curie-Temperatur, so gleichen sich beide Spektren an. Wir sehen fast über den gesamten Energie- und Wellenvektorbereich Streuzustände. In der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  erkennen wir jeweils einen Oberflächenzustand.

### 4.2.3 20-Lagen Heisenbergfilm

In diesem Abschnitt sollen die bereits verwendeten f-Spin-Korrelationsfunktionen untersucht werden.

In der Arbeit [2] werden für  $T = -0.1$  eV,  $J_f = 0.01$  eV und für die „single-ion“-Anisotropie in Gl. (4.40)  $D_0 = 0.01 J_f$  die f-Spin-Korrelationsfunktionen und die lagenabhängige Magnetisierung für einen 20-Lagenfilm berechnet. Die Werte sind willkürlich für die Modellrechnung gewählt, insbesondere ist  $J_f$  sehr groß. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 zu sehen.

#### 4.2.3.1 f-Spin-Korrelationsfunktionen

Wir erkennen in 4.14(a), dass der Erwartungswert der z-Spinkomponente im Zentrum des 20-Lagenfilms  $\langle S_{\alpha=10}^z \rangle$  eine für eine Magnetisierungskurve übliche Gestalt ähnlich einer Brillouin-Funktion besitzt. Weiterhin sehen wir, dass die mittlere Magnonenzahl  $\phi/S$  mit steigender Temperatur zunimmt und bei der Curie-Temperatur ihr Maximum erreicht.

Der Beitrag der „spin-flip“-Korrelationsfunktionen  $\langle S_{\alpha=10}^+ S_{\alpha=10}^- \rangle$  und  $\langle S_{\alpha=10}^- S_{\alpha=10}^+ \rangle$  gewinnt ebenfalls mit wachsender Temperatur an Bedeutung. In der Nähe der Curie-Temperatur sind also, wie zu erwarten, die Spinfluktuationen sehr groß, die ferromagnetische Ordnung wird instabil. Die beiden „spin-flip“-Korrelationsfunktionen zeigen jedoch unterschiedliches Verhalten. Während für kleine Temperaturen nahe der ferromagnetischen Sättigung kaum eine Möglichkeit besteht, die  $S^z$ -Komponente zu erhöhen und folglich  $0 = \langle S_{\alpha=10}^- S_{\alpha=10}^+ \rangle|_{T=0}$  gilt, startet der umgekehrte Prozess  $\langle S_{\alpha=10}^+ S_{\alpha=10}^- \rangle$  bereits bei einem endlichen Wert. Mit zunehmender Temperatur werden immer mehr „spin-flip“-Prozesse möglich.

$\langle S_{\alpha=10}^- S_{\alpha=10}^+ \rangle|_{T=0} = 0$  wächst monoton stark mit wachsender Temperatur. Der Erwartungswert für den entgegengesetzten Prozess  $\langle S_{\alpha=10}^+ S_{\alpha=10}^- \rangle$  nimmt mit steigender Temperatur zu, bis er in der Nähe der Curie-Temperatur wieder leicht abnimmt. Dies könnte mit dem Wechselspiel zwischen der Temperatur, die „spin-flip“-Prozesse begünstigt, und der (nahe der Curie-Temperatur) leicht steigenden Zahl von Spins, deren  $S^z$ -Komponente bereits vollständig antiparallel ausgerichtet ist, zusammenhängen. Bei der Curie-Temperatur besitzen beide „spin-flip“-Korrelationsfunktionen natürlich den gleichen Wert:

$$\langle S_{\alpha=10}^+ S_{\alpha=10}^- \rangle|_{T=T_C} = \langle S_{\alpha=10}^- S_{\alpha=10}^+ \rangle|_{T=T_C}.$$

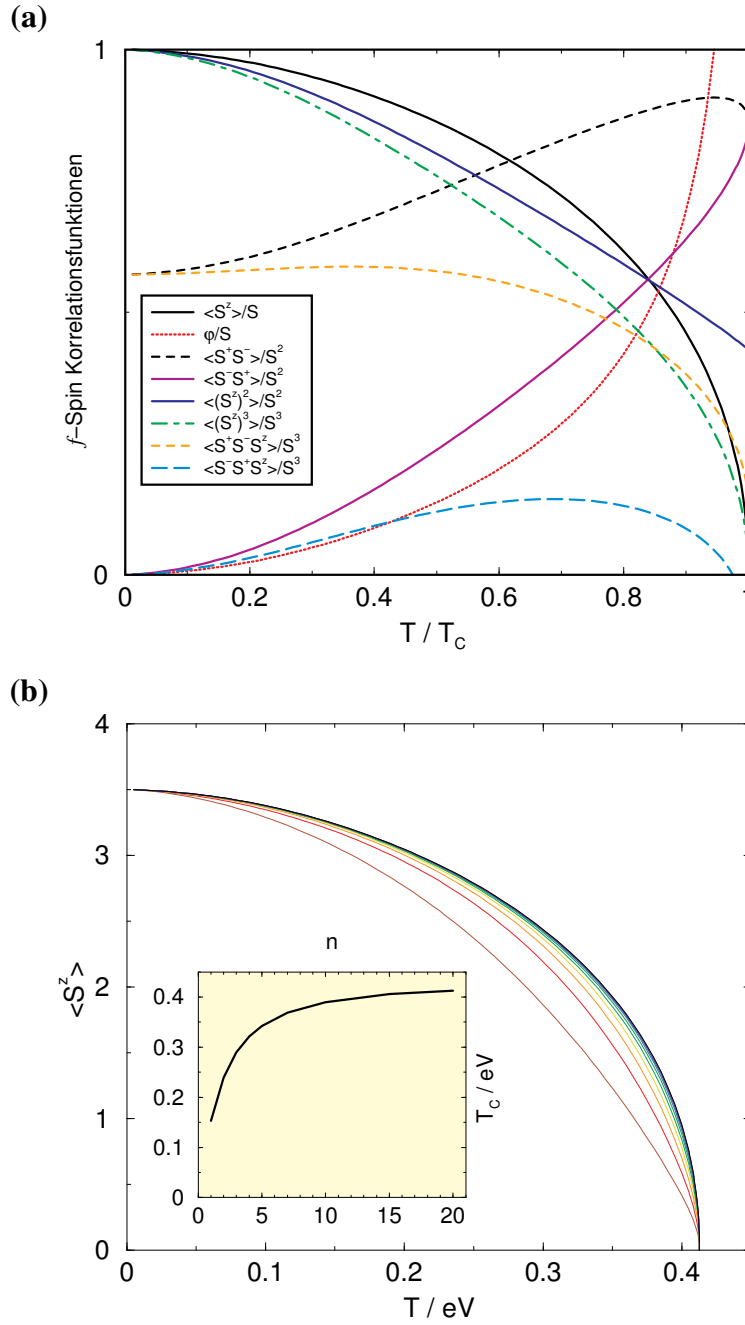


Abbildung 4.14: **(a)**: Verschiedene f-Spin-Korrelationsfunktionen für die mittlere Lage ( $\alpha = 10$  oder  $11$ ) eines 20-Lagenfilms.

**(b)**: Lagen- und temperaturabhängige Magnetisierung  $\langle S^z_\alpha \rangle$  eines 20-Lagen sc-(100)-Films für die Lagen  $\alpha = 1, 2, \dots, 10$ . Die Magnetisierung steigt von der Oberflächenlage zum Zentrum des Films an. Das kleine (beige hinterlegte) Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur  $T_c$  von der Filmdicke  $n$ . ( $S = \frac{7}{2}$ ,  $T = -0.1$  eV,  $J_f = 0.01$  eV,  $D_0 = 0.01 J_f$ ; die Temperatur wird in eV/ $k_B$  angegeben.)

Beide Abbildungen sind aus [2] Seite 467 entnommen.

#### 4.2.3.2 Lagenabhängige Magnetisierung

Im Teil (b) der Abbildung 4.14 ist der lagen- und temperaturabhängige Erwartungswert der  $z$ -Komponente des Spins  $\langle S_\alpha^z \rangle(T)$  dargestellt. Wegen der Symmetrie in einem 20-Lagen Film sind nur 10 Kurven zu sehen, da die Lagen 1 und 20, 2 und 19, ..., 10 und 11 identische Ergebnisse liefern. Die mittleren Lagen ( $\alpha = 10, 11$ ) zeigen die höchste Magnetisierung und die Gestalt der Kurve entspricht ungefähr einer Brillouinfunktion. Je weiter wir uns der Oberfläche nähern, um so kleiner und flacher wird der Verlauf der Magnetisierungskurve im Bereich zwischen  $T = 0$  und  $T = T_C$ . Die Form der Kurve weicht immer stärker von einer Brillouinfunktion ab. Bei  $T = 0$  (Sättigung,  $\langle S_\alpha^z \rangle = S$ ) und bei  $T = T_C$  ( $\langle S_\alpha^z \rangle = 0$ ) besitzen alle Lagen die gleichen Werte. Es ist klar, dass die Curie-Temperatur der Oberflächenlage nicht unter der im Inneren liegen kann, sondern wegen der Kopplung der Lagen immer ein endlicher Wert für  $S_1^z$  erreicht wird, solange im Inneren die Magnetisierung noch nicht verschwindet.

Das (beige hinterlegte) Teilbild in Abbildung 4.14(b) zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur eines Filmes von dessen Dicke ( $T_C(n)$ ). Für den 1-Lagenfilm wird eine Curie-Temperatur von etwa  $0.15 \text{ eV}/k_B \approx 1700 \text{ K}$  erreicht. Mit wachsender Dicke nimmt die Curie-Temperatur  $0.41 \text{ eV}/k_B \approx 4750 \text{ K}$  rasch zu und geht bald auf den Volumenwert, der im Limes  $n \rightarrow \infty$  angenommen wird, zu. Die in dieser Modellrechnung [2] verwendete Heisenbergkopplung  $J_f = 0.01 \text{ eV}$  ist also unrealistisch groß. Das lagen- und dickenabhängige Verhalten der  $S$ -Spinkorrelationsfunktionen kann jedoch aufgetragen relativ zu  $T_C$  als repräsentativ angesehen werden.



# Kapitel 5

## Realstrukturrechnungen für EuS und Vergleich mit EuO

### 5.1 Die Materialien

Im Fokus dieser Arbeit stehen die Materialien Europiumsulfid (EuS) und zum Vergleich auch Europiumoxid (EuO). In beiden Verbindungen ist das stöchiometrische Verhältnis zwischen Europium und Schwefel bzw. Sauerstoff 1:1. Beide Materialien sind magnetische Halbleiter, sodass wir den Fall des leeren Leitungsbandes ( $n = 0$ ) untersuchen. Viele wesentliche Eigenschaften dieser Materialien, auch die in der Tabelle 5.1 angegebenen, können in dem Review-Artikel von Wachter [26] gefunden werden.

Europium gehört zu der Gruppe der Lanthanide, die in der Natur in zahlreichen Mineralien zu finden sind. Es hat die Ordnungszahl 63 und ist in reiner Form bei Zimmertemperatur ein Metall von silberweißer Farbe. Als isoliertes Atom besitzt Eu die elektronische Konfiguration:  $[\text{Xe}].4f^7.6s^2$ , die in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Es besteht aus vollständig gefüllten Atomschalen bis hin zur Konfiguration von Xenon (Xe) plus der mit sieben Elektronen genau halb gefüllten 4f-Schale und der mit zwei Elektronen vollständig gefüllten 6s-Schale. Gemäß der Hundschen Regel, wird die 4f-Schale so besetzt, dass der maximale Spin  $S = 7/2$

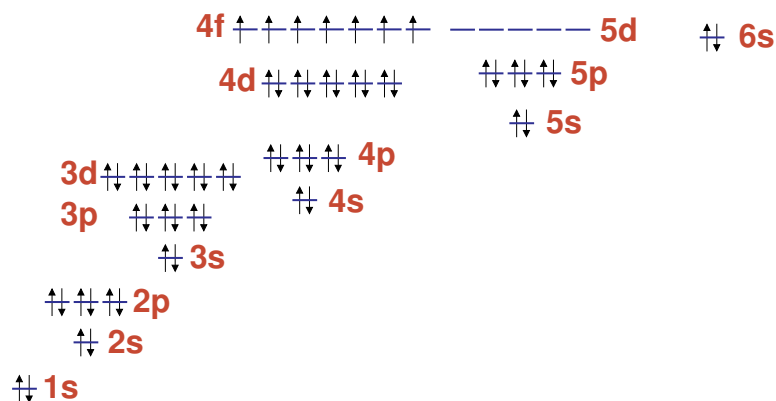


Abbildung 5.1: Elektronische Konfiguration von Europium als neutrales Gasatom.

realisiert wird. Dieses große lokale magnetische Moment macht dieses Material interessant.



Eigenschaft / Parameter	EuS	EuO
elektronische Konfiguration (gebunden)	[Eu] = [Xe].4f <sup>7</sup> [S] = [Ar]	[Eu] = [Xe].4f <sup>7</sup> [O] = [Ne]
Gitterkonstante $a_0$ [26, 101]	5.968 Å = 11.278 au	5.142 Å = 9.717 au
Dichte $\rho$	5.75 g/cm <sup>3</sup>	8.20 g/cm <sup>3</sup>
magnetische Ordnung	ferromagnetisch	ferromagnetisch
Curie-Temperatur $T_C$ [97, 26, 25]	16.57 K	69.33 K
Austauschkonstante für n.N. $J_1/k_B$ [57]	0.221 K	0.625 K
Austauschkonst. für n.n.N. $J_2/k_B$ [57]	−0.100 K	0.125 K

Tabelle 5.1: Tabelle zu Eigenschaften und Parametern von EuS und EuO.

Beide Materialien gelten als Paradebeispiele für Heisenberg-Ferromagneten und wurden bereits in den 70-er Jahren detailliert in Experimenten mit Neutronenstreuung [97, 98, 99, 100] untersucht. Die Curie-Temperatur von EuS (16.57 K) ist wesentlich geringer als die von EuO (69.33 K) [97]. Dieser Unterschied wird plausibel, wenn wir die einzelnen Beiträge der Austauschwechselwirkung  $J_{ij}$  in Gl. (3.36), die ebenfalls in Tabelle 5.1 angegeben sind, betrachten. Vergleichen wir die Austauschkonstanten mit den nächsten Nachbarn  $J_1$  mit denen der übernächsten Nachbarn  $J_2$ , so ergibt sich ein unterschiedliches Bild. Während in EuO das Vorzeichen beider Beiträge positiv (ferromagnetisch) ist und  $J_1$  auch dominiert, ist in EuS der Austausch für die nächsten Nachbarn  $J_1$  zwar ferromagnetisch, aber weniger stark, und der Austausch mit den übernächsten Nachbarn  $J_2$  etwa halb so groß wie  $J_1$  und negativ. Die Austauschkonstanten für entferntere Nachbarn  $J_i, i > 2$ , können in unserer Rechnung vernachlässigt werden, da sie von deutlich kleinerer Größenordnung sind [100].

Die von uns in der Rechnung verwendeten Werte für  $J_1$  und  $J_2$  sind durch Anwendung der renormierten Spinwellentheorie [57] auf Experimente zur Neutronenstreuung [97, 98, 99, 100] bei kleinen Temperaturen gewonnen worden.

## 5.2 Vom sf- zum df-Modell für Realstrukturen

### 5.2.1 Verallgemeinerung des Modells

Das von uns eingeführte sf-Modell (Gl. (3.30)) wurde bereits im letzten Kapitel 4 auf ferromagnetische Modellfilme übertragen. Das Leitungsband in den von uns untersuchten magnetischen Halbleitern EuS und EuO ist leer ( $n = 0$ ) und wird im Wesentlichen durch die Europium-5d-Schale gebildet. Somit muss das sf-Modell auf die vorliegende Multibandsituation (df-Modell, für das d-Band) verallgemeinert werden. Weiterhin soll der elektronische Teil des ursprünglichen sf-Modells ( $H_s$ ) in Gl. (3.31) realistischer beschrieben werden, dazu wird eine Bandstrukturrechnung durchgeführt. Der Hamiltonoperator für die kinetische Energie des Leitungsbandes Gl. (3.31) bzw. (4.2) ist nun eine Summe über die Bandindizes

(fünf d-Bänder)  $m$  und  $m'$ :

$$H_s \rightarrow H_d = \sum_{i,j,\alpha,\beta} \sum_{m,m'} T_{ij\alpha\beta}^{mm'} c_{i\alpha m\sigma}^+ c_{j\beta m'\sigma}, \quad (5.1)$$

wobei  $c_{i\alpha m\sigma}^+$  bzw.  $c_{i\alpha m\sigma}$  ein Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator eines Leitungsbandelektrons im  $m$ -ten Subband am Gitterplatz  $i$  der Lage  $\alpha$  mit dem Spin  $\sigma$  ist. Die Elemente der „hopping“-Matrix  $T_{ij\alpha\beta}^{mm'}$  werden mit Hilfe der „first-principles“-Bandstrukturechnung im Abschnitt 5.3 berechnet.

Der Mehrbandfall erfordert ebenfalls eine Summation über den Bandindex [76] in dem ursprünglichen sf-Anteil Gl. (3.33) bzw. (4.3), sodass sich der df-Anteil als

$$H_{sf} \rightarrow H_{df} = \sum_{i,\alpha,m} \sigma_{i\alpha m} S_{i\alpha} \quad (5.2)$$

ergibt, wobei  $\sigma_{i\alpha m}$  den Spin eines Elektrons im Subband  $m$  am Gitterplatz  $R_{i\alpha}$  bezeichnet.

Für den Heisenberganteil hat der Übergang vom s-Band zu den d-Bändern keine Konsequenzen, er bleibt in seiner bereits im letzten Kapitel eingeführten Form Gl. (4.7) erhalten und sei hier nochmals der Vollständigkeit halber angeben:

$$H_f = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} - D_0 \sum_{i,\alpha} (S_{i\alpha}^z)^2. \quad (5.3)$$

Somit erhalten wir den Hamiltonoperator für das **df**-Modell zur Beschreibung der Realsubstanzen EuS bzw. EuO als Summe aus Gl. (5.1), (5.2) und (5.3):

$$H = H_d + H_{df} + H_f. \quad (5.4)$$

Um die Lösung für dieses df-Modell zu gewinnen, greifen wir auf unsere Erkenntnisse über das Einbandsystem aus Kapitel 4 zurück. Dies wird möglich durch die Definition formaler Multiindizes der Gestalt  $\mathcal{A} \equiv (\alpha, m)$  und  $\mathcal{B} \equiv (\beta, m')$  (Schiller [76], S. 58). Nach Schiller gilt dann, dass nun eine Ersetzung der Form  $\alpha \rightarrow \mathcal{A}$ ,  $\beta \rightarrow \mathcal{B}$ , ... in der Lösung für das Einbandmodell in Abschnitt 4.1.1 die Lösung für unser Mehrband- also df-Modell liefert. Dies wird insbesondere deutlich, wenn wir die folgenden Kommutatorrelationen betrachten:

$$[c_{i\alpha\sigma}, H_{sf}]_- = \frac{J}{2} (z_\sigma S_{i\alpha}^z c_{i\alpha\sigma} + S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha-\sigma}), \quad (5.5a)$$

$$[c_{i\mathcal{A}\sigma}, H_{df}]_- = \frac{J}{2} (z_\sigma S_{i\mathcal{A}}^z c_{i\mathcal{A}\sigma} + S_{i\mathcal{A}}^{-\sigma} c_{i\mathcal{A}-\sigma}) \quad (5.5b)$$

mit  $S_{i\mathcal{A}} = S_{i\alpha m} \equiv S_{i\alpha}$ , da dieser Kommutator die zentrale Rolle bei der Lösung des elektronischen Subsystems und der Einführung der Ising und „spin-flip“ Greenfunktion spielt (siehe Gln. (4.14), (4.16), (4.17) und (4.18)). Einige kleine Veränderungen ergeben sich für die Berechnung der spektralen Momente Gl. (4.32) und der sich daraus ergebenden Koeffizienten Gl. (4.33), die im Anhang B.2 für den Einbandfall, also das sf-Modell, berechnet wurden. Hierbei bleibt jedoch die generelle Gestalt der Koeffizienten erhalten. Weiterhin

ist nicht zu vergessen, dass bei der Lösung des elektronischen Teilsystems Gl. (4.34) die entsprechende Annahme einer lokalen Selbstenergie

$$M_{\mathbf{k}\sigma}^{\mathcal{A}\mathcal{B}}(E) := \delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} M_{\sigma}^{\mathcal{A}}(E) = \delta_{mm'} \delta_{\alpha\beta} M_{\sigma}^{\alpha m}(E) \quad (5.6)$$

eine neue Bedeutung bekommt. Es werden nur die dominierenden banddiagonalen Elemente der Selbstenergie bei der Entkopplung der Bewegungsgleichung für die elektronische Selbstenergie berücksichtigt. Diese Näherung ist in unserem Fall ratsam, um das 20-Lagen 5-Bandsystem in vertretbarer Rechenzeit mit heutiger Hardware lösen zu können.

Im Ergebnis unserer Ersetzungsprozedur erhalten wir die Lösung für das elektronische Teilsystem in analoger Form, wie in den Gleichungen (4.37), (4.38) und (4.39). Diese bilden nun ein implizites Matrixgleichungssystem zur Bestimmung der Selbstenergie. Im Fall des *df*-Modells haben diese verallgemeinerten Matrizen für einen *N*-Lagenfilm die Dimension  $(N \times N)$ , wobei die Matrixelemente entsprechend der Zahl der Subbänder  $L$  ( $L \times L$ ) Blöcke sind. In dieser Arbeit werden 20-Lagenfilme mit *d*-Leitungsbändern berechnet, sodass  $N = 20$  und  $L = 5$  gilt.

Für das magnetische Teilsystem sind im Fall des leeren Leitungsbandes ( $n = 0$ ), der für die Halbleiter EuS und EuO relevant ist, keine Änderungen zum Kapitel 4 nötig.

## 5.2.2 Struktur der Rechnung

Da nun alle Komponenten zur Lösung des *df*-Modells für EuS(-Filme) bzw. EuO(-Filme) bereitstehen, soll in Abbildung 5.4 ein Überblick über ihr Zusammenwirken gegeben werden. Die Rechnung setzt sich aus den folgenden drei Komponenten zusammen:

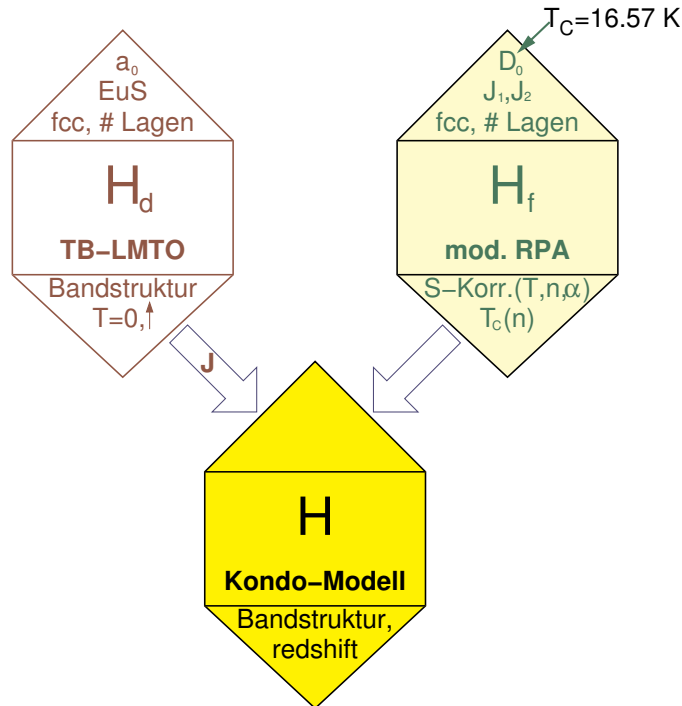


Abbildung 5.4: Schema der Rechnung.

1. Berechnung der kinetischen Energie der d-Bandelektronen ( $H_d$ ) im Abschnitt 5.3;
2. Berechnung der magnetischen Eigenschaften (Heisenberganteil  $H_f$ ) im Abschnitt 5.4 und
3. anschließende Berechnung der temperaturabhängigen elektronischen Struktur (Hamiltonoperator des df-Modells:  $H$ ) im Abschnitt 5.5.

In der ersten Komponente wird eine „first principles“-Rechnung durchgeführt, die die Bandstruktur des unbesetzten d-Leitungsbandes von Eu(S,O) für beide Elektronenspins ( $\uparrow, \downarrow$ ) als Ergebnis hat. In die Rechnung gehen ein: die Gitterkonstante  $a_0$ , die Ordnungszahlen von Eu, S bzw. O und die Gitterstruktur, sowie die Zahl der Lagen (in unserem Fall 20). Das Ergebnis ist die Bandstruktur der 5d-Elektronen bei  $T = 0$ . Aus der Spinaufspaltung der Bandstruktur im Volumenfall, wird die df-Austauschkonstante  $J$  bestimmt. Entsprechend dem exakten Grenzfall des magnetischen Polarons (siehe Abschnitt 3.3.1.3) ist die Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte bei  $T = 0$  lediglich starr um  $\frac{1}{2}JS$  starr zu kleineren Energien verschoben. Dies gilt approximativ auch für kleine endliche Temperaturen. Dies gestattet uns, die Spin- $\uparrow$  „hopping“-Matrixelemente für die abschließende Vielteilchenrechnung ohne Probleme wie Doppelzählung von Beiträgen, zu extrahieren.

In der zweiten Komponente, die das magnetische Teilsystem beschreibt, wird der Heisenberganteil gemäß (5.3) (identisch mit (4.7)) mit den Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_2$  aus der Tabelle 5.1 in einem fcc-Kristall berechnet. Die Größe der „single-ion“-Anisotropie  $D_0$  wird durch den Vergleich der experimentell gemessenen Curie-Temperatur (für EuS 16.57 K) mit der für das entsprechende  $D_0$  berechneten des Volumensystems festgelegt. Mit der nun festgelegten Anisotropie werden die Rechnungen für die EuS- bzw. EuO-Filme durchgeführt. Die Rechnung liefert die lagen-, dicken- und temperaturabhängige Magnetisierung und die Spinkorrelationsfunktionen des f-Spinsystems. Diese werden für die abschließende Rechnung verwendet.

In der dritten (abschließenden) Komponente der Rechnung, wird schließlich die temperaturabhängige elektronische Struktur der d-Bänder von EuS bzw. EuO berechnet.

## 5.3 Bandstrukturechnungen

### 5.3.1 Einige Grundlagen der Dichtefunktional-Theorie

Um die benötigten Elemente der „hopping“-Matrix  $T_{ij\alpha\beta}^{mm'}$  im Hamiltonoperator der kinetischen Energie Gl. (5.1) zu berechnen, wird eine „first-principles“ Bandstrukturechnung durchgeführt. Grundlage dieser Art von Rechnung ist die **Dichtefunktional-Theorie** (DFT). Da es sich bei der DFT um eine sehr wichtige und grundlegende Methode handelt, sind Informationen dazu in vielen Lehrbüchern, z.B. [102, 103, 104, 105, 105, 106], zu finden. An dieser Stelle soll nur ein äußerst knapper Überblick gegeben werden.

Die grundlegenden Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham [107, 108] stammen bereits aus den 60-er Jahren. Die Bedeutung der Theorie resultiert daraus, dass sie das komplizierte Vielteilchenproblem wechselwirkender Elektronen auf einen Satz von effektiven Einteilchenproblemen abbildet.

Betrachten wir ein System von  $N$  Teilchen in einem äußeren Potential, so ist der zugehörige Hamiltonoperator durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^N v_{\text{extern}}(\mathbf{r}_i) \quad (5.7)$$

gegeben, wobei  $\hat{T}$  die kinetische Energie,  $\hat{U}$  die Coulomb-Wechselwirkung und  $\hat{V}$  die Wechselwirkung mit einem äußeren Potential ist. In unserem Fall enthält  $\hat{V}$  insbesondere auch die elektrostatische Wechselwirkung mit den Atomkernen bzw. mit den Atomrümpfen (Atomkern + untere abgeschlossene Schalen). Das Hohenberg-Kohn-Theorem [107], welches ursprünglich für lokale, spinunabhängige externe Potentiale formuliert wurde, die auf einen nichtentarteten Grundzustand führen, besagt, dass es eine *eindeutige* Abbildung zwischen dem externen Potential und der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  gibt. Das externe Potential kann folglich als Funktional der Elektronendichte geschrieben werden. Der Grundzustand  $\phi$  und die folgenden Energiefunktionale

$$E[n] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = F[n] + \int v_{\text{extern}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.8a)$$

$$F[n] = \langle \phi | \hat{T} + \hat{U} | \phi \rangle \quad (5.8b)$$

sind als Funktionale der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  eindeutig bestimmt, wenn wir voraussetzen, dass  $E[n]$  sein Minimum  $E$  bei der korrekten Grundzustandsdichte erreicht.

Für die weiteren Betrachtungen ist es jedoch ausreichend, zu fordern, dass es eine eindeutige Abbildung der Elektronendichte auf das externe Potential  $v_{\text{extern}} = v_{\text{extern}}[n]$  gibt, sodass auch physikalische Systeme mit entarteten Grundzuständen behandelt werden können [109, 110].

Der Hartree-Term kann aus dem Funktional  $F[n]$  durch Definition eines neuen Funktionals  $G[n]$  gemäß:

$$G[n] = F[n] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.9)$$

herausgezogen werden.  $G[n]$  enthält die kinetische Energie sowie die Differenz zwischen der wirklichen Wechselwirkung und deren Hartree-Näherung.

Um diese Theorie anzuwenden, müssen diese Funktionale bestimmt werden. Dies ist jedoch im Allgemeinen nicht möglich, sodass geeignete Näherungen gefunden werden müssen. Einen ersten Ansatzpunkt stellt das System wechselwirkungsfreier Elektronen dar:

$$\hat{H}_{\text{frei}} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_{\text{frei}}(\mathbf{r}_i), \quad (5.10)$$

wobei  $v_{\text{frei}}(\mathbf{r}_i)$  das externe Potential im freien System ist. Der Grundzustand  $\phi_j$  des effektiven Einteilchensystems für jedes  $j$  ist der, indem der Zustand mit dem niedrigsten Energieeigenwert  $E_j(\mathbf{k})$  in der Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{frei}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (5.11)$$

besetzt ist. Die zugehörige Elektronendichte ist:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j\mathbf{k}}^{\text{besetzt}} |\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2. \quad (5.12)$$

Kohn und Sham [108] schreiben das Funktional  $G[n]$  aus Gl. (5.9) als Summe aus dem Funktional der kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen  $T_{\text{frei}}[n]$  und aus einem Austausch-Korrelations- („exchange-correlation“-) Energiefunktional  $E_{xc}[n]$ :

$$G[n] = T_{\text{frei}}[n] + E_{xc}[n] \quad (5.13)$$

mit

$$T_{\text{frei}} = \sum_{j\mathbf{k}}^{\text{besetzt}} \int \phi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.14)$$

Das Funktional  $E_{xc}$  beinhaltet dann die Differenz zwischen der wirklichen kinetischen Energie und der Systems wechselwirkungsfreier Elektronen sowie die Differenz zwischen der wirklichen Wechselwirkungsenergie und dem Hartree-Anteil in Gl. (5.9). Das „exchange-correlation“-Funktional  $E_{xc}[n]$  ist ebenfalls nicht exakt bekannt, es sind Näherungen erforderlich.

In der lokalen Dichte-Näherung, auch „local-density approximation“ (**LDA**) genannt, dient das homogene Elektronengas als Grundlage für die Austauschkorrelationsenergie:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.15)$$

Diese Näherung wird im Limes schwach variierender Dichten exakt. Wird diese Näherung nun in (5.8) eingesetzt, erhalten wir eine Darstellung für das Energiefunktional  $E[n]$ :

$$E[n] = T_{\text{frei}}[n] + \int \left( \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{extern}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \right) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.16)$$

Dieses Funktional muss minimiert werden über dem Raum der Dichten  $n(\mathbf{r})$ , was auf folgende effektive Einteilchen-Schrödinger-Gleichung führt:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{extern}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (5.17)$$

Vergleichen wir die Schrödinger-Gleichungen (5.17) und (5.11), so erkennen wir, dass die Elektronen sich in (5.17) wechselwirkungsfrei in dem effektiven externen Potential

$$v_{\text{frei}}(\mathbf{r}) = v_{\text{Hartree}} + v_{\text{extern}} + v_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (5.18)$$

bewegen mit dem Hartree-Potential

$$v_{\text{Hartree}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (5.19)$$



und dem „exchange-correlation“-Potential

$$v_{xc} = \frac{d[n\epsilon_{xc}(n)]}{dn} \equiv \mu_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (5.20)$$

Der hier angegeben Ausdruck  $\mu_{xc}[n(\mathbf{r})]$  ist der „exchange-correlation“-Anteil des chemischen Potentials eines homogenen Elektronengases mit der Dichte  $n(\mathbf{r})$ . Hedin und Lundqvist [111] haben dafür Abschätzungen angegeben.

Die hier kurz erläuterte Dichtefunktional-Theorie kann auch auf spinabhängige Systeme erweitert werden. Dazu werden formal die unabhängigen Spin- $\sigma$ -Dichten  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  und  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  eingeführt, womit das „exchange-correlation“-Potential spinabhängig wird:

$$v_{xc}^{\sigma}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) = \frac{d[n\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})]}{dn_{\sigma}} \quad \text{mit } \sigma = \uparrow, \downarrow. \quad (5.21)$$

Abschätzungen für den spinabhängigen Fall sind unter anderem in den Arbeiten von von Barth und Hedin [112] und Gunnarsson und Lundqvist zu finden. Der erweiterte Formalismus wird auch als *Spin-Dichte-Formalismus* bezeichnet.

Eine selbstkonsistente Bandstrukturechnung läuft so ab, dass wir mit einem gut gewählten Startwert für das Potential  $v_{\text{frei}}(\mathbf{r})$  beginnen, für das wir die effektive Einteilchen-Schrödinger-Gleichung (5.11) lösen. Mit Gl. (5.12) wird die zugehörige Dichte  $n(\mathbf{r})$  berechnet. Diese Dichte wird in die Gleichungen (5.19) und (5.20) eingesetzt, um das Hartree- und das „exchange-correlation“-Potential zu berechnen. Mit der Berechnung eines neuen effektiven Potentials  $v_{\text{frei}}(\mathbf{r})$  in Gl. (5.18) schließt sich der Selbstkonsistenzzyklus. Dieser wird bis zu einer stabilen Lösung iteriert.

**Verschiedene Methoden zur Bandstrukturechnung** Es gibt eine Vielzahl von Bandstrukturmethoden, die auf dem erklärten Selbstkonsistenzzyklus aufbauen. Die verschiedenen Verfahren differieren in der Art der Lösung der Schrödinger-Gleichung und auch in der Wahl der zur Darstellung verwendeten Basis.

Der klassische Ansatz ist die Annahme eines kugelsymmetrischen effektiven Potentials in Gl. (5.18), ähnlich zum Wasserstoffproblem. In diesem Fall werden die Wellenfunktionen auf der Basis von den sphärisch harmonischen Funktionen  $Y_l^m$  beschrieben, die uns aus der Lösung der radialen Gleichung für das Wasserstoffatom bekannt sind. Problematisch bei dieser Basis ist jedoch die Beschreibung der Gebiete am Rand der atomaren Polyeder, die den Raum um die Atome ausfüllen. Die *Zellular-Methode* [113, 114] erweitert die Kugelsymmetrie bis an die Grenzen der atomaren Polyeder.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das effektive Potential in Bereiche mit unterschiedlicher Symmetrie einzuteilen. Die „*augmented plane wave*“ (APW)-Methode [115] verwendet so genannte „muffin-tin“ (MT) Orbitale innerhalb jedes atomaren Polyeders. Innerhalb der Orbitale ist das effektive Potential kugelsymmetrisch und außerhalb wird es nach den sphärisch harmonischen Funktionen entwickelt. Die *Korringa-Kohn-Rostoker-Methode* [116, 117] beschreibt die Zwischenregion mit einer Entwicklung nach Kugelwellen.

Eine andere Klasse stellen die linearen Bandstrukturmethoden dar. Hier wird die Energieabhängigkeit der Basiswellenfunktionen vernachlässigt. Damit ist der numerische Auf-

wand zur Berechnung der Schrödinger-Gleichung stark reduziert, sodass mit kleinen Ungenauigkeiten (aufgrund der Näherung) große Systeme berechnet werden können. Prominente Vertreter sind die „*linear combination of atomic orbitals*“ (LCAO) [118], die „*linear muffin-tin orbital*“ (LMTO), die „linear augmented plane-wave“-Methode (LAPW) von Andersen [119] und die „*augmented spherical wave*“ Methode (ASW) [120]. Die LAPW-, LMTO- und ASW-Methode haben heute große Verbreitung gefunden.

**Verwendete Methode** In dieser Arbeit wird das TB-LMTO-ASA-Programm von Krier, Jepsen, Burkhardt und Andersen [121, 119, 122] in der Version 47 von 1995 verwendet. Diese Wahl ist zweckmäßig, um die Resultate für EuO mit denen aus [33, 123, 76] zu vergleichen. Das Programm benutzt das LMTO-Schema mit der „tight-binding“-Formulierung. Das Kürzel ASA steht für „*atomic-sphere approximation*“. In dieser Näherung werden die Zwischengitterplätze dadurch eliminiert, dass den „muffin-tin“ Orbitalen ein Überlappen erlaubt wird.

### 5.3.2 Volumenbandstruktur

In die Bandstrukturechnung gehen die Gitterstruktur (Kochsalz), die Gitterkonstante aus der Tabelle 5.1, sowie die Ordnungszahlen der Elemente (Eu, S bzw. O) und die Position der Atome in Form eines CTRL-Files ein. Ein Beispiel dafür ist exemplarisch im Anhang in der Abbildung B.1 gezeigt.

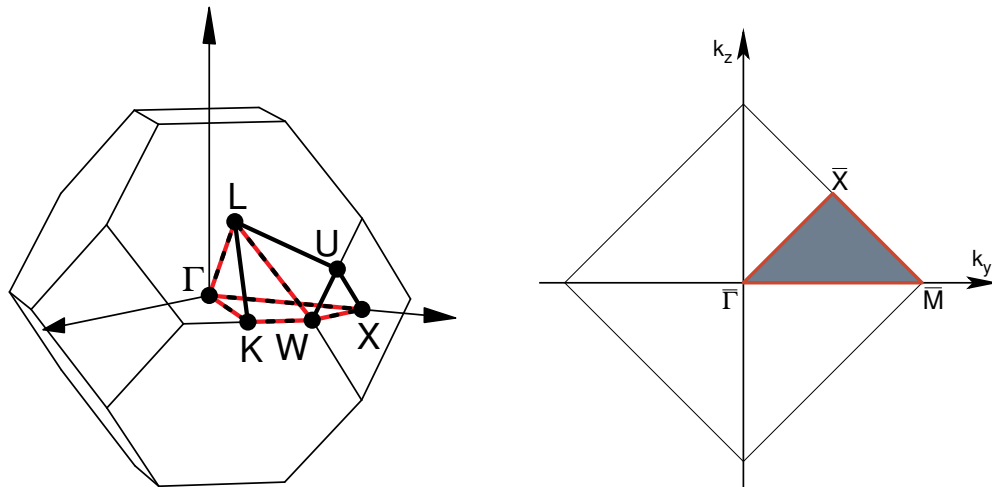
Um Schwierigkeiten, die es bei normalen LDA-Rechnungen mit dem lokalisierten Charakter der 4f-Niveaus gibt, die zu falschen Positionen der 4f-Zustände führen, zu vermeiden, gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten. Wir entscheiden uns hier dafür, alle sieben 4f-Elektronen in unserer Rechnung als Core-Elektronen in einem Spinkanal zu behandeln. Alternativen dazu, wie eine LSDA+U-Rechnung, wurden bereits in [76] untersucht und führen zu nur unwesentlichen Änderungen für die erhaltenen Eu-5d-Zustände. Außerdem würden zwei zusätzliche Parameter  $U$  und  $J$  in die Theorie eingebracht, sodass sie nicht länger „first-principles“-Charakter hätte.

Die erhaltene Bandstruktur wird im Weiteren entlang der in Abbildung 5.5 (links) rot markierten Hochsymmetrielinien der dreidimensionalen Brillouinzone dargestellt.

Abbildung 5.6 zeigt das Resultat der TB-LMTO-Rechnung für EuS als Volumenmaterial. Die 4f-Zustände sind in der Darstellung erwartungsgemäß nicht zu sehen, da sie als Corezustände behandelt sind. Da es sich um einen Kristall handelt, sind die Bezeichnungen wie 5d-Bänder nicht mehr ganz exakt (5d ist keine gute Quantenzahl mehr), sondern vielmehr müsste man von Bändern mit hauptsächlich 5d-Charakter sprechen. Infolge der Hybridisierung im Kristallgitter liegen keine reinen 5d-Zustände mehr vor. Wir wollen diese Formulierung jedoch weiter verwenden, wobei wir jetzt um die exakte Bedeutung wissen.

Die 5d-Bänder sind etwa 2 eV (am X-Punkt) oberhalb der Fermi-Energie, die mit dem Energienullpunkt zusammenfällt, gelegen. Die Zuordnung der Bänder zu ihrem orbitalen Charakter ist durch die Linienbreite gegeben.

Diese Zuordnung wird noch deutlicher, wenn wir die entsprechenden Anteile in der Zustandsdichte in Abbildung 5.7 betrachten. Unterhalb der Fermi-Energie sind die Schwefel 3p-Zustände (rot) dominierend. Etwa 2 eV oberhalb der Fermi-Energie liegen die von uns



**Abbildung 5.5: Links:** Erste (dünne Linien) und irreduzible (dicke Linien) Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters (fcc). Die Linien zwischen den Hochsymmetriepunkten der irreduziblen Brillouinzone, entlang derer die Ergebnisse unserer Rechnungen (für die Spektraldichte) aufgetragen werden, sind rot markiert. Die Koordinaten der dargestellten Hochsymmetriepunkte sind:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (0, 1, 0)$ ,  $L = (0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $W = (0.5, 1, 0)$ ,  $K = (0.75, 0.75, 0)$  und  $U = (0.25, 1, 0.25)$ .

**Rechts:** Erste (dünne Linien) und irreduzible (rot umrandet) Brillouinzone der fcc-(100)-Oberfläche mit den Hochsymmetriepunkten:  $\bar{\Gamma} = (0, 0)$ ,  $\bar{X} = (0.5, 0.5)$  und  $\bar{M} = (1, 0)$ .

weiter untersuchten unbesetzten Europium 5d-Zustände (dunkelgrün). Wir erkennen auch hier, dass die orbitalen Quantenzahlen für den Kristall, in dem Hybridisierung zwischen den Bändern auftritt, im exakten Sinne keine guten Quantenzahlen sind.

Für die weitere Rechnung wollen wir uns auf die Untersuchung der in den magnetischen Halbleitern EuS und EuO unbesetzten 5d-Zustände konzentrieren. Zum einen beinhalten bereits diese interessante Physik und zum anderen ist insbesondere für dicke Filme (20 Lagen) der numerische Aufwand für eine größere Basis derzeit noch nicht realisierbar.

Die 5d-Bandstruktur, die in Abbildung 5.8 zu sehen ist, wird im letzten Schritt aus der TB-LMTO-Rechnung gewonnen. Dazu wird die errechnete Bandstruktur auf die 5d-Europium-Basis (in der LDA-Rechnung) projiziert. Der Energienullpunkt ist zufällig gewählt. Die 5d-Bandstruktur hat ihr Minimum an dem X-Punkt der Brillouinzone (Abbildung 5.5). Weiterhin ist die Bandaufspaltung offenbar für niedrigere Energien geringer als bei höheren Energien. Diese Projektion der 5d-Bänder führt zu kleinen Änderungen im höherenergetischen Teil (ab etwa 9 eV in Abbildung 5.9) der Bandstruktur. Hier sind Anteile von Eu-6s- und S-3p-Charakter zu finden. Das Auftauchen von S-3p scheint auf den ersten Blick (wegen der Energieposition) verwunderlich, es erklärt sich aber aus der starken Hybridisierung der S-3p- und der Eu-6s-Zustände, welche gerade für die chemische Bindung im Europiumsulfid verantwortlich sind. Unser Interesse gilt jedoch vor allem den Temperatur- und Korrelationseffekten und nicht so sehr den genauen Details der Bandstruktur.

Die Abbildung 5.9 zeigt den orbitalen Charakter der „Eu-5d-Zustandsdichte“, die zu der Bandstruktur in Abbildung 5.8 gehört. Die schwarze Linie zeigt die Gesamtzustandsdichte, deren spektrales Gewicht fünf Elektronen entspricht (Fläche unter der Kurve = 5). Die

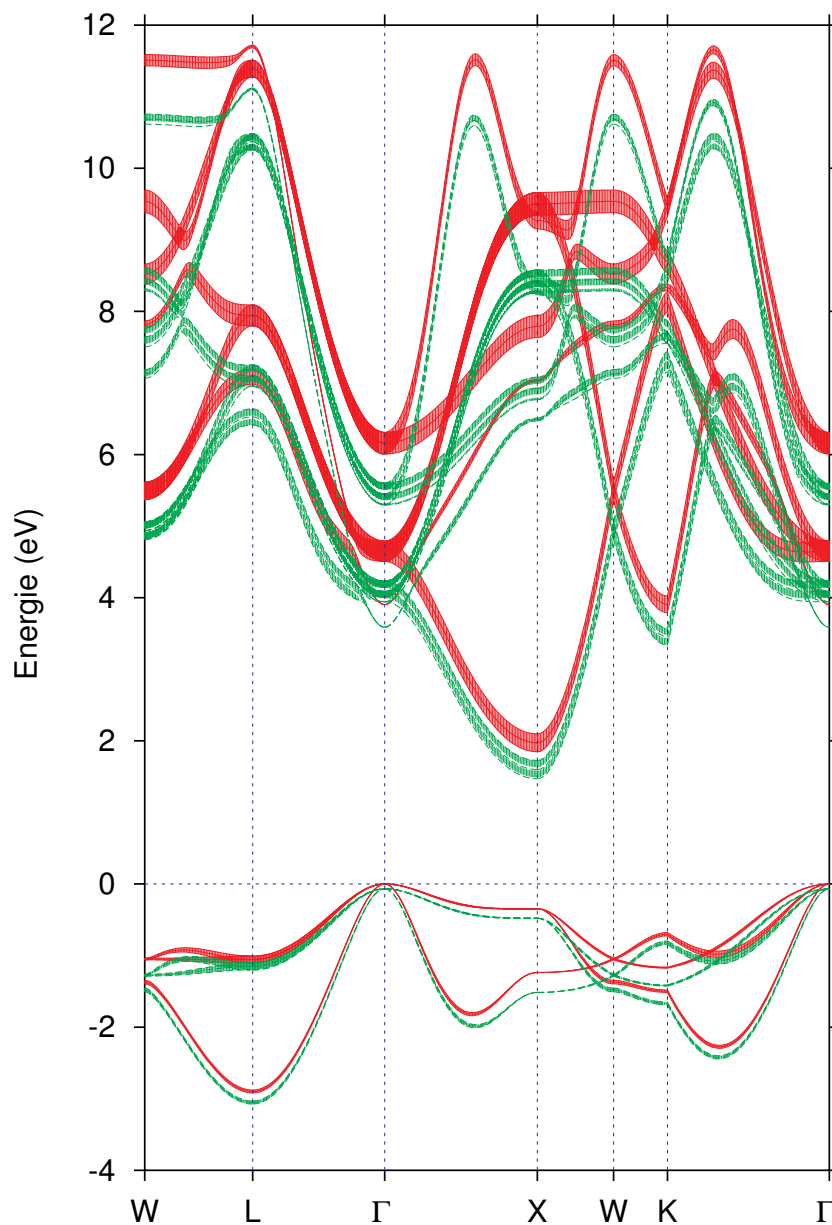


Abbildung 5.6: Spinabhängige (grün: Spin- $\uparrow$ ; rot: Spin- $\downarrow$ ) Bandstruktur von Volumen EuS berechnet mit einer TB-LMTO-Methode, wobei die 4f-Niveaus als Corezustände behandelt wurden. Der Energienullpunkt fällt mit der Fermi-Energie zusammen. Die Breite der Bänder in der Darstellung ist mit ihrem 5d-Charakter skaliert.

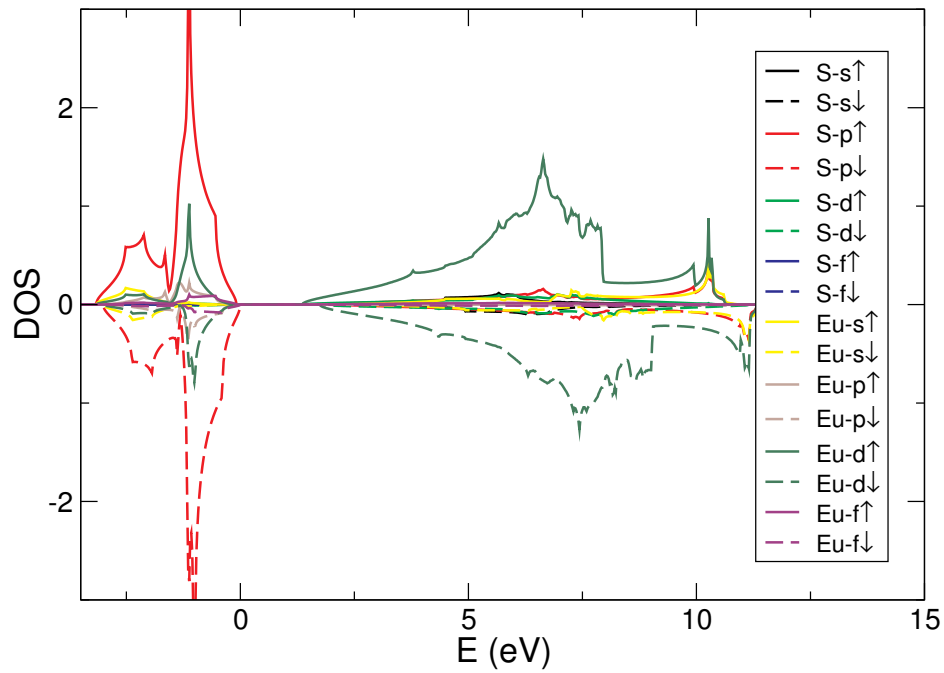


Abbildung 5.7: Orbitaler Charakter der spinabhängigen (durchgezogen  $\uparrow$ , gestrichelt  $\downarrow$ ) Zustandsdichte zu der TB-LMTO-Bandstruktur aus Abbildung 5.6 als Funktion der Energie.

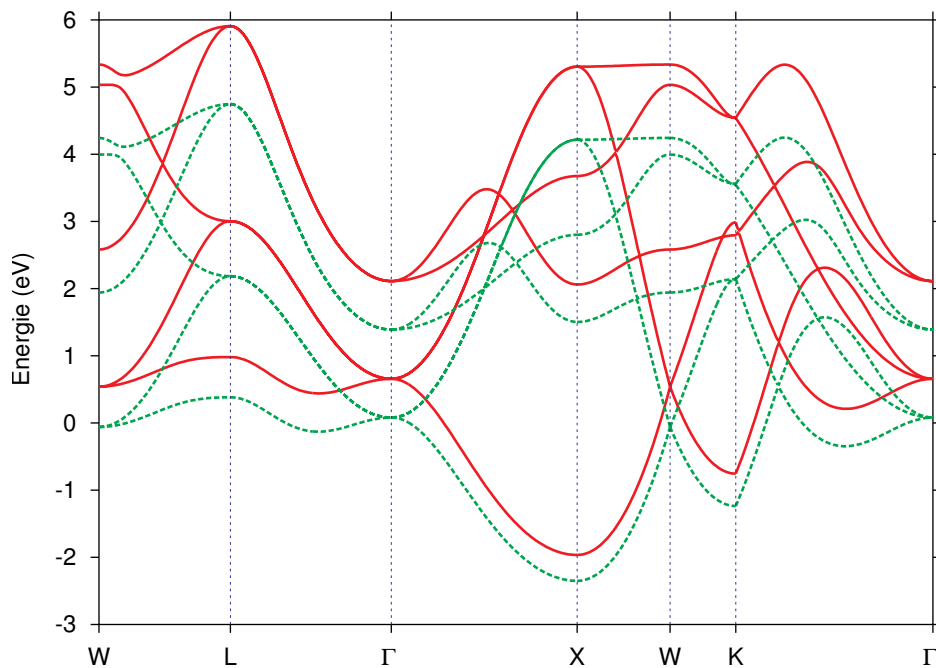


Abbildung 5.8: Spinabhängige 5d-Bandstruktur von **EuS** als Volumenmaterial als Funktion der Energie (berechnet im Rahmen von TB-LMTO, nach Reduktion des Basissatzes auf die 5d-Zustände), --- Spin- $\uparrow$ , — Spin- $\downarrow$ .

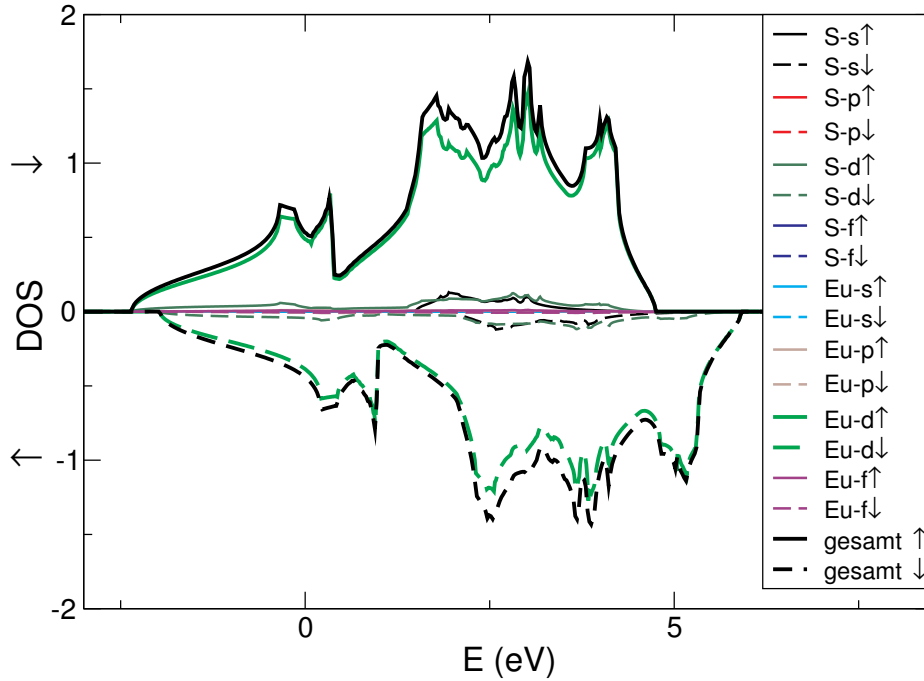


Abbildung 5.9: Orbitaler Charakter der zu Abbildung 5.8 gehörigen spinabhängigen 5d-Zustandsdichte von **EuS** als Funktion der Energie.

erhaltenen Zustände besitzen nahezu vollständig (95%) 5d-Charakter.

Die Abbildung 5.10 zeigt die 5d-Zustandsdichte für EuS und EuO im Vergleich. Die Aufspaltung zwischen beiden Spinrichtungen kann benutzt werden, um unsere  $df$ -Austauschkonstante  $J$  in Gl. (5.2) zu bestimmen. Nehmen wir an, dass die LDA-Behandlung des Ferromagnetismus kompatibel mit dem Stoner- (oder „mean field“-) Bild ist, wie es von verschiedenen Autoren [124, 125] angegeben wird, so sollte die Aufspaltung  $\Delta E = JS$  bei  $T = 0$  betragen. Leider ist diese Spinaufspaltung, wie bereits erwähnt, nicht konstant über dem gesamten Energiebereich, sondern sie ist in der LDA-Rechnung bei niedrigen Energien geringer als bei höheren. Offensichtlich gibt es zwei plausible Varianten für die Bestimmung von  $J$ . Zum einen kann einfach die Aufspaltung an der unteren Bandkante als Maß genommen werden. Zum anderen kann die über die gesamte Brillouinzone gemittelte Aufspaltung, welche identisch mit der Aufspaltung der Bandschwerpunkte für beide Spinrichtungen ist, zur Berechnung herangezogen werden. Letzteres ist eine natürliche Erweiterung der von Schiller in [76] benutzten Methode, die statt nur willkürlich ausgewählter Peaks alle Beiträge mit gleichem Gewicht in die Mittlung einbezieht. Die Ergebnisse für  $J$  sind:

$$J_{\text{EuS}}(\text{Bandkante}) = 0.11 \text{ eV}, \quad J_{\text{EuS}}(\text{Schwerpunkt}) = 0.23 \text{ eV}, \quad (5.22a)$$

$$J_{\text{EuO}}(\text{Bandkante}) = 0.16 \text{ eV}, \quad J_{\text{EuO}}(\text{Schwerpunkt}) = 0.29 \text{ eV}. \quad (5.22b)$$

Im Weiteren werden wir die mittels beider Methoden (Bandkante, Schwerpunkt) gewonnenen Werte nutzen und die unterschiedlichen Konsequenzen erläutern (siehe Abschnitt 5.5.1).

Wie bereits erläutert (Abschnitt 3.3.1.3; oder siehe Abbildung 1 in [126]) kann das  $sf$ - oder  $df$ -Modell für den ferromagnetisch gesättigten Halbleiter ( $T = 0$ ) exakt gelöst werden.

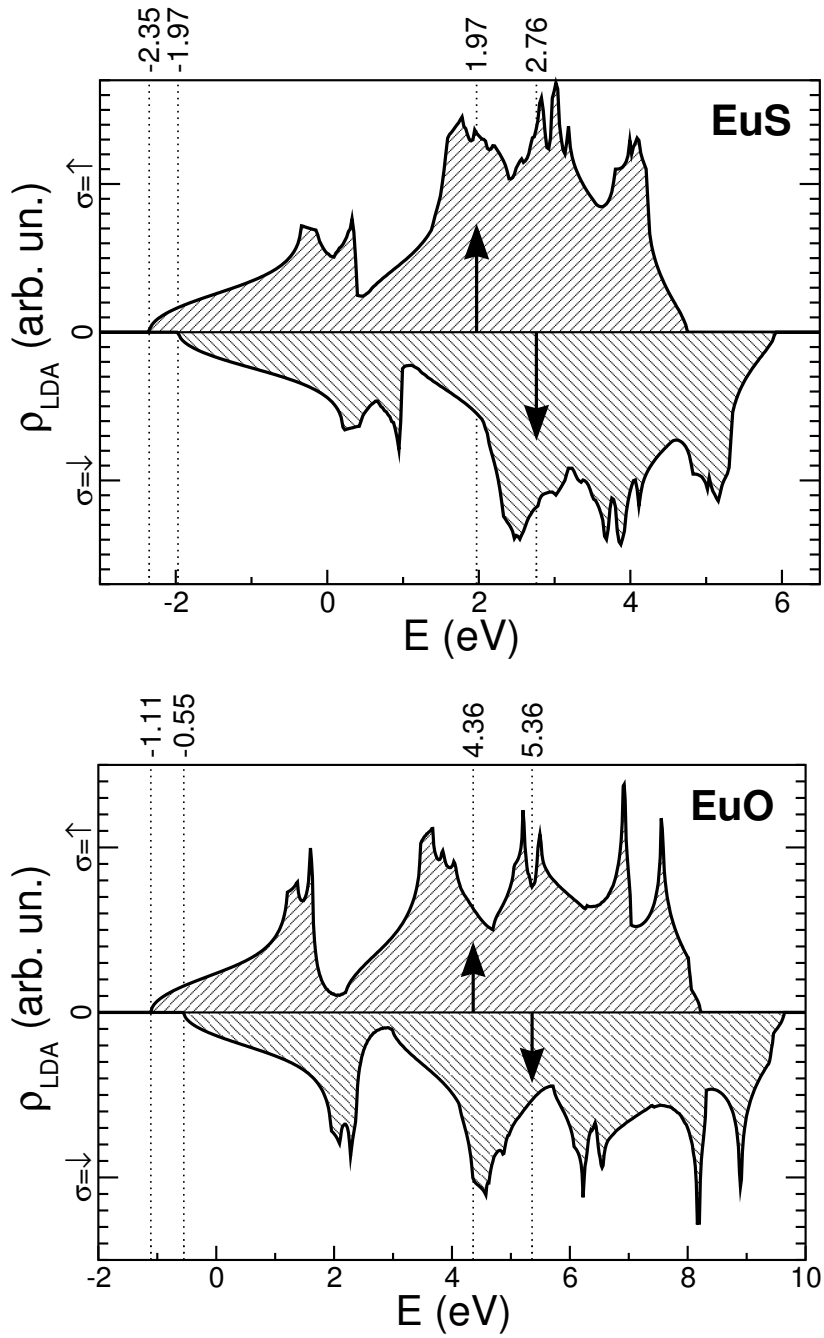


Abbildung 5.10: Spinabhängige 5d-Zustandsdichte von **EuS (oben)** und **EuO (unten)** (berechnet mit TB-LMTO) als Funktion der Energie. Die Zahlen geben in eV die energetische Position der Bandkanten sowie des Bandschwerpunktes an. Die Fermi-Energie liegt unterhalb des leeren 5d-Bandes.

Das Spin- $\uparrow$ -Spektrum wird lediglich starr um die Energie  $\frac{1}{2}JS$  zu kleineren Energien verschoben, während das Spin- $\downarrow$ -Spektrum durch Korrelationseffekte und Spinaustauschprozesse zwischen den lokalisierten 4f- und den ausgedehnten 5d-Zuständen beachtlich verformt werden kann. Die Interbandwechselwirkung  $H_{df}$  kann in der LDA-Rechnung nicht ausgeschaltet werden, jedoch können wir ausnutzen, dass sie für  $T = 0$  nur zu einer unbedeutenden Verschiebung des Spin- $\uparrow$ -Spektrums führt. Wir können deshalb die Ergebnisse der LDA-Rechnung verwenden, um die Elemente der „hopping“-Matrix zur Beschreibung der kinetischen Energie  $H_d$  Gl. (5.1) in unserer Vielteilchenrechnung zu bestimmen. Dazu werden aus der LDA-Rechnung für Spin- $\uparrow$  der  $\mathbf{k}$ -aufgelöste Hamiltonoperator sowie die Überlappmatrizen entnommen. Diese werden nach der im Anhang A von [76] angegebenen Methode transformiert, sodass die Elemente der „hopping“-Matrix in Gl. (5.1) zur Verfügung stehen. Das Problem der Doppelzählung von Beiträgen (erstens in der LDA-Rechnung und zweitens in der Vielteilchenrechnung) tritt bei diesem Verfahren nicht auf und die Hybridisierung der 5d-Bänder untereinander ist bereits enthalten.

### 5.3.3 Bandstruktur der 20-Lagen fcc-(100) EuS- und EuO-Filme

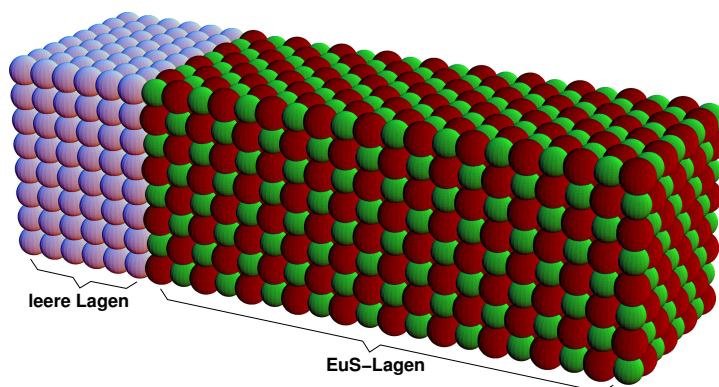


Abbildung 5.11: Superzelle für Berechnung der Bandstruktur eines 20-Lagen fcc-(100) EuS-Films. Rote Kugeln: Eu; grüne S; hellblaue: leer.

Die Bandstrukturechnung für dickere Filme wird numerisch mit der Filmdicke schnell aufwändig. Andererseits ist eine gewisse Minstdicke erforderlich, um Aussagen über Oberflächen zu gewinnen. Für unser Problem hat sich eine Dicke von 20-Lagen als brauchbarer Kompromiss zwischen Rechenzeit und gewünschter großer Filmdicke herausgestellt. Der 20-Lagenfilm weist im Inneren schon weitgehend Volumeneigenschaften auf.

Der wachsende numerische Aufwand hängt mit der fehlenden Symmetrie in Richtung der Oberflächen zusammen. Für die Bandstrukturechnung muss eine Superzelle (Abbildung 5.11) definiert werden. Diese Zelle enthält 20 Lagen EuS bzw. EuO und einige Leerlagen, um die Filme in der Rechnung von einander zu entkoppeln. Da nun die Einheitszelle wesentlich mehr Atome enthält, ist schon die Bandstrukturechnung wesentlich aufwändiger (etwa 1 Tag auf einem Pentium 4, 2800 MHz).

Um unserem Ziel, der Untersuchung von Oberflächenzuständen im 5d-Band von EuS bzw. EuO, nahezukommen, wurde die berechnete 5d-Bandstruktur des 20-Lagen fcc(100)-



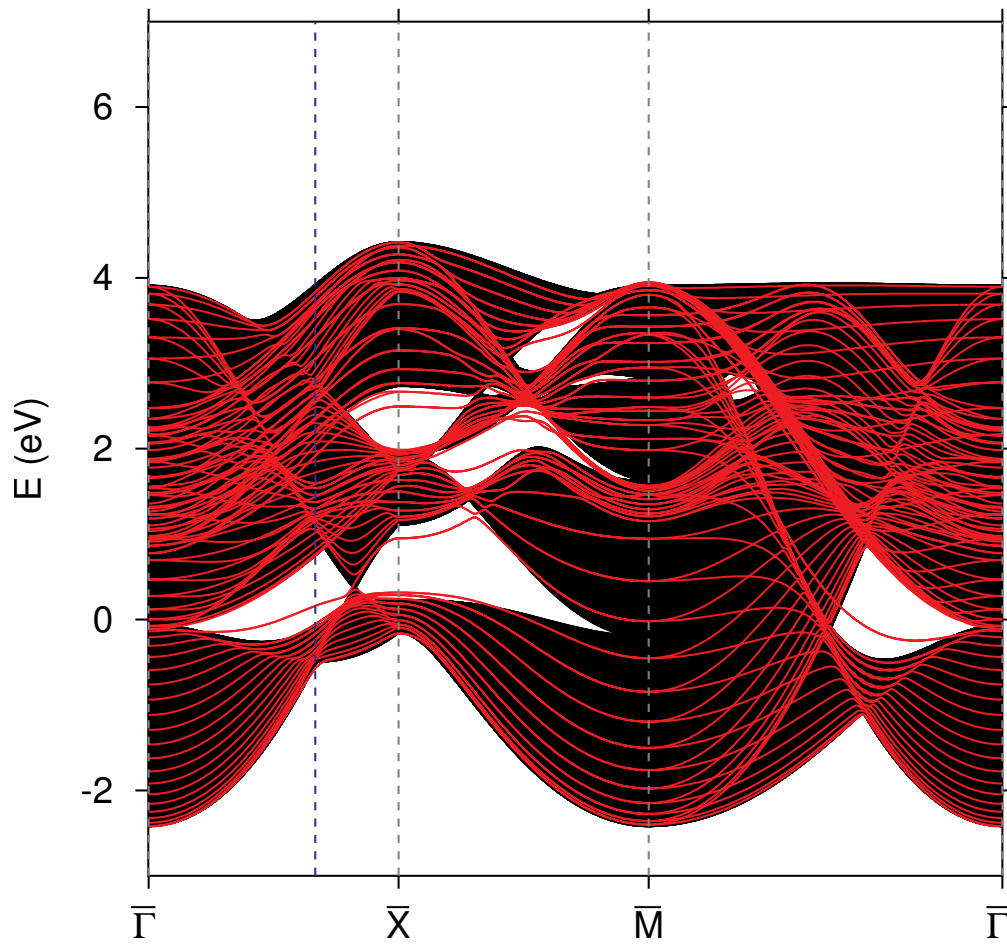


Abbildung 5.12: Auf die zweidimensionale Brillouinzone (mit 0.96 skalierte) projizierte 5d-Spin- $\uparrow$ -Volumen-Bandstruktur ( $T = 0$  K) (**schwarz**) und Bandstruktur des 20-Lagen **EuS**-(100)-Films **rot** für  $T = 0$  K. Der Energienullpunkt ist zufällig gewählt, die Bänder sind unbesetzt. - - -  $\mathbf{k} = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}) = \frac{2}{3}(\bar{\Gamma} - \bar{X})$ ; - - -  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \bar{X}, \bar{M}$ . Entlang der gestrichelten Linien wird das Spektrum im Abschnitt 5.5.2 genauer untersucht.

Films in den Abbildungen 5.12 und 5.13 zusammen mit der jeweiligen projizierten Volumenbandstruktur gezeichnet. Die 5d-Bandstruktur beider Filme enthält eine Vielzahl von Bändern, die sich aus der Kopplung von 20-Lagen, von denen allerdings jeweils zwei Lagen ( $\alpha : 1 \rightarrow 20, \dots, 10 \rightarrow 11$ ) symmetrisch sind, ergibt.

Die Abbildung 5.12 zeigt die Situation für EuS. Die Betrachtung der 5d-Bandstruktur von Volumen-EuS (Abbildung 5.8) liefert schon einige Anhaltspunkte über die projizierte Bandstruktur. Die Projektion bedeutet, dass die Volumenbandstruktur für beliebige Werte der  $x$ -Komponente des Wellenvektors in der Brillouinzone (Abbildung 5.5) auf die zweidimensionale Brillouinzone abgebildet wird. Dies bedeutet insbesondere, dass der Punkt mit der niedrigsten Energie in der Volumenbandstruktur  $X = (0, 1, 0) \equiv (1, 0, 0)$  sowohl auf den  $\bar{M} = (1, 0)$ -Punkt als auch auf  $\bar{\Gamma} = (0, 0)$ -Punkt der zweidimensionalen Brillouinzone abgebildet wird. Deshalb liegen in der projizierten Volumenbandstruktur (Abbildung 5.12) die Zustände mit der niedrigsten Energie an den Punkten  $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ . Die projizierte Volumenbandstruktur bildet kontinuierliche Flächen ( $k_x$  wird durchgefahren). Die Breite Filmbandstruktur (eingenommener Energiebereich) ist dickenabhängig. Beginnend mit der Einzellege nimmt diese in Folge der Kopplung der einzelnen Lagen stetig zu und nähert rasch dem Volumenwert. Der 20-Lagenfilm erreicht bereits 96% der Breite der projizierten Volumenbandstruktur. In der Abbildung 5.12 ist letztere deshalb mit 0.96 skaliert, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Die 5d-Bandstruktur des 20-Lagenfilms besteht aus diskreten Linien, wegen der endlichen Dicke des 20-Lagenfilms. Mit wachsender Filmdicke nimmt deren Zahl weiter zu und sie liegen immer dichter. Die Dicke  $n = 20$  ist ausreichend, um Oberflächenzustände zu untersuchen.

Anders als im Fall von EuO (siehe Abbildung 5.13, Abbildung 3 in [33]) ist unterhalb des Volumenbandes kein Zustand des 20-Lagenfilms vorhanden. Dies bedeutet insbesondere, dass wenn wir ausschließlich die Zustandsdichte betrachten, es im Fall von EuS keine Indikation für Oberflächenzustände gibt, welche in einem im Volumenmaterial unbesetzten Bereich liegen müssten. So ermöglicht diese Darstellung eine klare Diagnose, an welchen Orten im Energie- und  $\mathbf{k}$ -Raum Oberflächenzustände liegen können. Das vorliegende Bild gibt ein notwendiges Kriterium für die Existenz von Oberflächenzuständen. Die Darstellung liefert nur Aussagen über die energetische Position der Zustände des 20-Lagenfilms, deren spektrales Gewicht und Temperaturabhängigkeit kann erst nach der kompletten Rechnung im Abschnitt 5.5.2 angegeben werden. Einen potenten Kandidaten für einen Oberflächenzustand finden wir bei einer Energie nahe 0.1 eV auf zweidrittel des Weges von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{X}$  (blau gestrichelte Linie in Abbildung 5.12), der im Abschnitt 5.5.2 detailliert untersucht wird.

Die Abbildung 5.13 zeigt diese Darstellung für EuO. Hier betrug die Skalierung 0.97. Im Unterschied zu EuS ist jedoch ein Oberflächenzustand, deutlich unterhalb der projizierten Volumenbandstruktur, insbesondere vom  $\bar{\Gamma}$ - bis zum  $\bar{X}$ -Punkt, nahe dem  $\bar{M}$ -Punkt ist der Abstand geringer, vorhanden. Weil die projizierte Volumenbandstruktur wiederum ihr Minimum bei  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  besitzt, ist der Oberflächenzustand auch deutlich in der Zustandsdichte zu erkennen, sein Abstand zur Fermikante ist geringer. Anhand unserer detaillierten Darstellung lassen sich auch innerhalb des Energiebereichs, der vom Volumenmaterial belegt wird, an den entsprechenden  $\mathbf{k}$ -Punkten mögliche Oberflächenzustände finden.

Um die Elemente der „hopping“-Matrix aus der LDA-Rechnung zu gewinnen, wird wieder wie im obigen Abschnitt 5.3.2 verfahren.

Wir haben den Input (die  $df$ -Austauschkonstante  $J$  und die  $T = 0$  Spin- $\uparrow$ -Bandstruktur

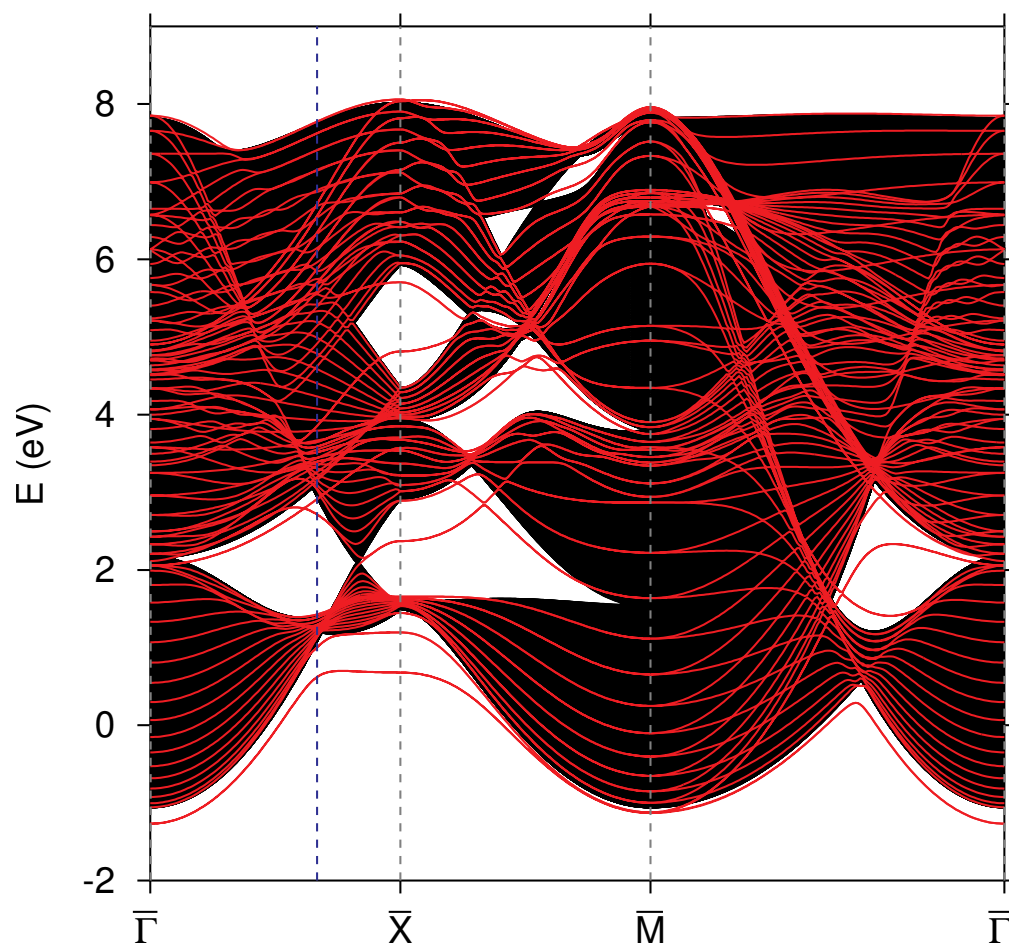


Abbildung 5.13: Wie in Abbildung 5.12, jedoch für **EuO**. Die EuO-Volumenbandstruktur wurde mit 0.97 skaliert.

in Form der „hopping“-Matrixelemente  $T_{ij\alpha\beta}^{mm'}$  in Gl. (5.1)) für die Gesamtrechnung (Abbildung 5.4) bestimmt und kommen nun zu der zweiten Komponente der Rechnung, der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften.

## 5.4 Rechnungen zum magnetischen Teilsystem

Wie bereits erwähnt, ist wegen des leeren Leitungsbandes die magnetische Ordnung der lokalisierten 4f-Momente nicht direkt durch die Bandzustände beeinflusst. Deshalb ist es ausreichend, den um die Anisotropie erweiterten Heisenberg-Hamiltonoperator (Gl. (5.3), identisch mit (4.7)) auszuwerten, um die temperaturabhängigen 4f-Spin-Korrelationsfunktionen sowie die Magnetisierung zu bestimmen. Dazu wird das im Abschnitt 4.1.1.2 vorgestellte Verfahren genutzt, welches bereits für die Modellfilme im Abschnitt 4.2.3 benutzt wurde.

Für die Auswertung des Heisenbergmodells werden die in Tabelle 5.1 angegebenen Austauschkonstanten  $J_1$  bzw.  $J_2$  für die nächsten bzw. übernächsten Nachbarn verwendet:

$$\text{EuS : } \frac{J_1}{k_B} = 0.221 \text{ K}; \quad \frac{J_2}{k_B} = -0.100 \text{ K}, \quad (5.23a)$$

$$\text{EuO : } \frac{J_1}{k_B} = 0.625 \text{ K}; \quad \frac{J_2}{k_B} = 0.125 \text{ K}. \quad (5.23b)$$

Die Summation in Gl. (5.3) berücksichtigt also nur Kopplungen mit nächsten und übernächsten Spins.

### 5.4.1 Festlegung der „single-ion“-Anisotropie $D_0$

Die „single-ion“-Anisotropiekonstante  $D_0$  kann im Rahmen unserer Rechnung als anpassbarer Parameter aufgefasst werden.

Abbildung 5.14 zeigt Magnetisierungskurven von Volumen-EuS für verschiedene Werte der Anisotropiekonstante. Wenn  $D_0/J_1$  von 0.01 bis 0.4 wächst, so steigt die Curie-Temperatur  $T_C$  von 15 K bis 16.9 K. Beachten wir, dass  $J_1, J_2$  aus einem Spinwellenfit bei  $T = 0$  abgeleitet wurden, ist die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 16.57 K (Tabelle 5.1) überraschend gut für fast alle Werte von  $D_0$ . Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei EuS für  $D_0 = 0.375J_1 \approx 0.083 \text{ K } k_B$  (schwarze Kurve in Abbildung 5.14).

Für EuO ist die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von  $D_0$  in Abbildung 5 in [55] gegeben. Anders als in [76] verwenden wir in unserer Rechnung  $D_0/k_B = 0.07 \text{ K}$ , was den korrekten experimentellen Wert  $T_C = 69.33$  (Tabelle 5.1) reproduziert. Zusammengefasst erhalten wir:

$$\text{EuS : } \frac{D_0}{k_B} = 0.083 \text{ K}; \quad \text{EuO : } \frac{D_0}{k_B} = 0.07 \text{ K}. \quad (5.24)$$

Im Volumen ist der Wert von  $D_0$  wenig von Bedeutung. Für die Filme ist die bloße Existenz der Anisotropie wegen des Mermin-Wagner-Theorems [77] essentiell. Der konkrete Wert für die „single-ion“-Anisotropie wird für unsere theoretischen Rechnungen durch Vergleich der Curie-Temperaturen gewonnen.

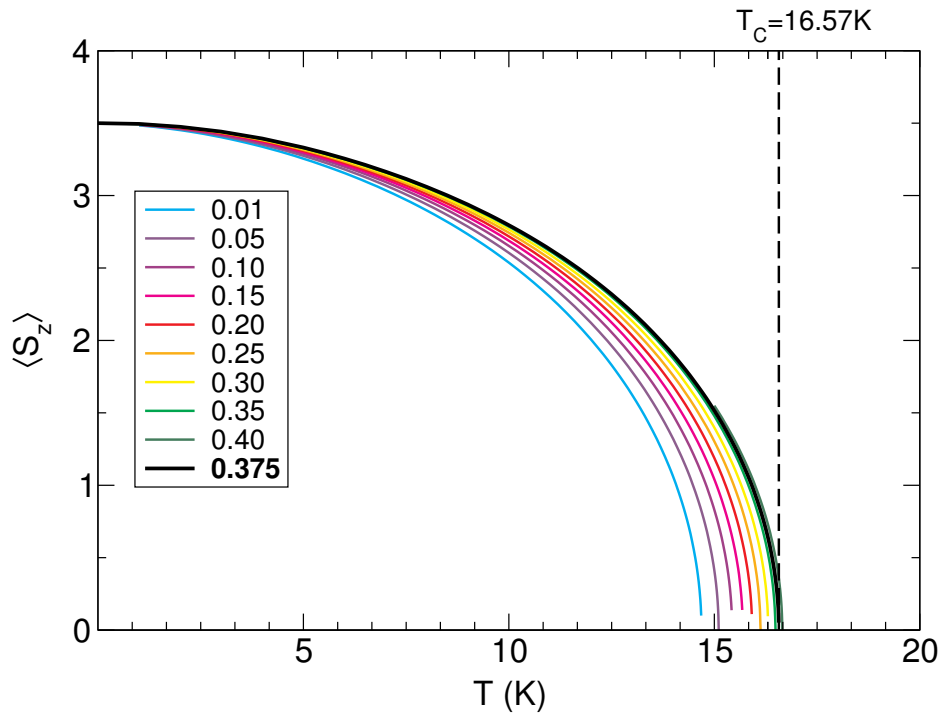


Abbildung 5.14: 4f-Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Werte der „single-ion“ Anisotropie  $D_0/J_1$ . Die vertikale gestrichelte Linie markiert den experimentellen Wert der Curie-Temperatur ( $T_C = 16.57$  eV).

Im Experiment ist die Situation komplizierter. Neben der „single-ion“-Anisotropie treten weitere Anisotropiebeiträge auf. In Filmgeometrien ist die Anisotropie in EuS stark vom verwendeten Substrat abhängig [34]. Dieser Substrateinfluss ist auch für relativ große Filmdicken noch wesentlich, da die Verspannungen sich weit ausdehnen [127]. Für EuO-Filme hat das Substrat ebenfalls Einfluss auf das magnetische Verhalten, insbesondere die Curie-Temperatur [128].

### 5.4.2 Magnetisierung von EuS- und EuO-Filmen

Berechnen wir nun mit den Parametern in Gl. (5.23a) und (5.24) die lagenabhängige Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für  $n$ -lagige ( $n = 1, \dots, 10, 15, 20$ ) fcc-(100)-Filme, so erhalten wir die Abbildung 5.15. Qualitativ sind die Kurven für beide Materialien sehr ähnlich, im Wesentlichen unterscheiden sie sich in der Temperaturskala. Die Magnetisierung der Filme steigt monoton von der Oberfläche (grün) zur Mittellage (rot) an. Wegen der Symmetrie des Systems sind nur  $n/2$  Linien für  $n$  gerade bzw.  $(n+1)/2$  Linien für  $n$  ungerade zu sehen. Die Oberfläche versucht, ein geringeres  $T_C$  zu realisieren, wird jedoch durch die Kopplung mit den anderen Lagen auf die gemeinsame Curie-Temperatur gezwungen.

Mit wachsender Filmdicke  $n$  nimmt die Curie-Temperatur rasch zu und nähert sich dem Volumenwert aus Tabelle 5.1 (blaue Kurve). In dicken Filmen erreicht die Magnetisierungskurve der Oberflächenlage fast einen linearen Verlauf.

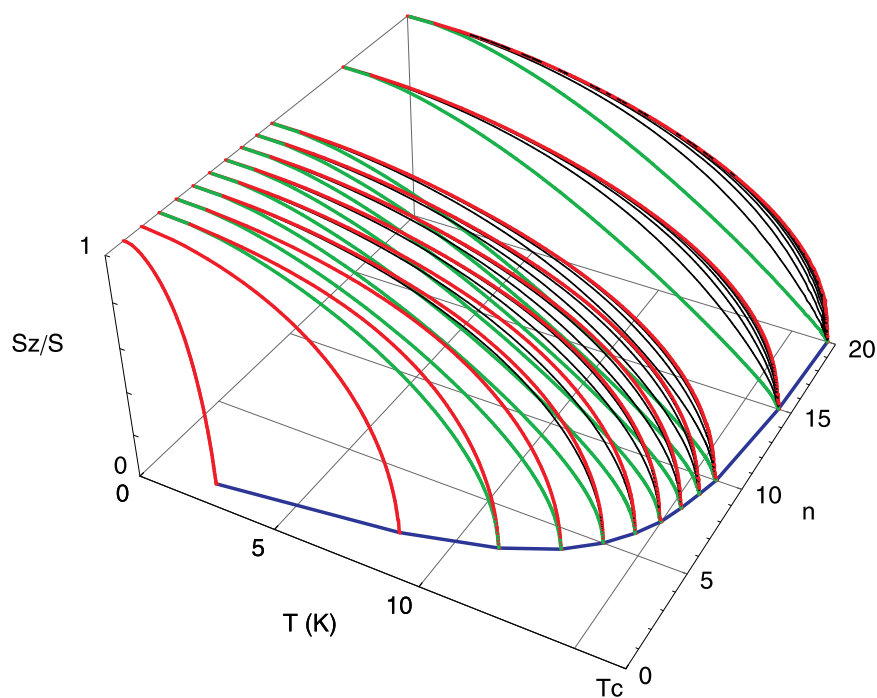
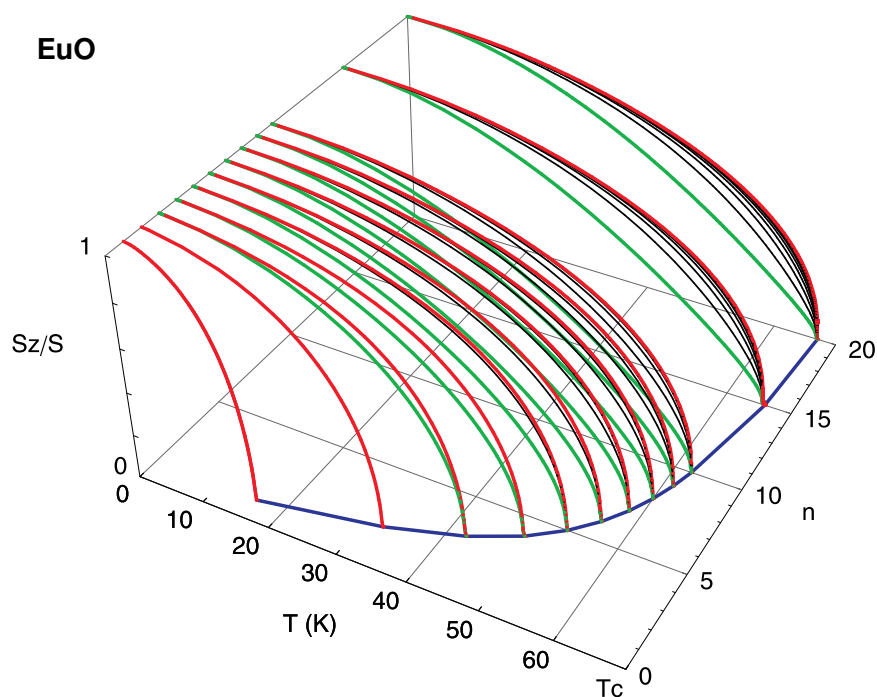
**EuS****EuO**

Abbildung 5.15: Lagenabhängige Magnetisierung von EuS-(100) (oben) und EuO-(100) (unten) Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur für Filme mit verschiedener Dicke mit  $n$  Monolagen. — Oberflächenlage, — Mittellage und — Lagen dazwischen. — in der  $S^z/S = 0$ -Ebene: Curie-Temperatur als Funktion der Filmdicke  $T_C(n)$ .

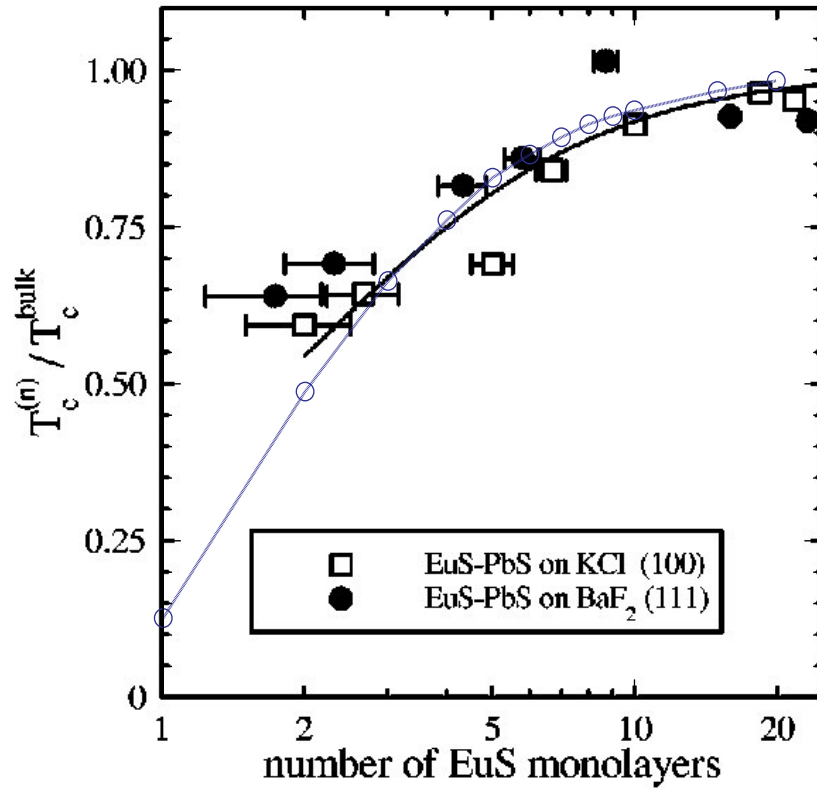


Abbildung 5.16: Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Filmdicke (Zahl der EuS-Monolagen). Die experimentellen Daten (schwarz) sind der Arbeit [3] entnommen, die Resultate unserer Rechnung (siehe Abbildung 5.15 oben) sind blau —○— eingezeichnet.  $T_C^{\text{Volumen}} = 16.57$  K (Tabelle 5.1).

Abbildung 5.16 zeigt den Vergleich der Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Filmdicke für EuS zwischen Theorie und Experiment. Die schwarzen Symbole zeigen die experimentellen Ergebnisse von Stachow-Wojcik *et al.* [3]. Die offenen Quadrate zeigen die Ergebnisse für EuS auf einem KCl-(100)-Substrat, die gefüllten Kreise für EuS auf BaF<sub>2</sub>-Substrat. Die Curie-Temperatur für Filme auf BaF<sub>2</sub> ist reduziert wegen der Verspannungen [34, 127], die auch für große Filmdicken (bis 200 Monolagen) zu beobachten sind. Die blaue Kurve, die  $S^z = 0$  in Abbildung 5.15 (oben) entspricht, zeigt die Ergebnisse unserer Theorie, die beachtlich gut (insbesondere besser als die „mean-field“-Resultate in [34] in Abbildung 3) mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die Curie-Temperatur von EuS-Filmen zeigt eine starke Dickenabhängigkeit, beginnend mit etwa 2 K für die Monolage wächst sie rasch an. Der 20-Lagenfilm, den wir im Weiteren untersuchen wollen, hat bereits ein  $T_C$  von 16.28 K, dicht am Volumenwert  $T_C^{\text{Volumen}} = 16.57$  K (Tabelle 5.1).

Ein ähnliches  $T_C$ -Verhalten wurde durch Messungen der Suszeptibilität durch Farle *et al.* [35] für das metallische Gegenstück Gd festgestellt. Der Abfall von  $T_C$  mit abnehmender Filmdicke kann als typischer „finite-size“-Skalierungseffekt beim Übergang vom Drei- zum Zweidimensionalen verstanden werden, was auch durch die gleiche qualitative Gestalt der Kurven in Abbildung 5.15 für EuS und EuO bestätigt wird.

Die Resultate (temperaturabhängige Magnetisierungen und 4f-Spin-Korrelationsfunktionen) der zweiten Komponente der Rechnung (Abbildung 5.4) für das Volumen, sowie den 20-Lagenfilm stellen nun den restlichen Input für die temperaturabhängige Auswertung des df-Modells bereit, deren Resultate im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

## 5.5 Resultate des df-Modells für EuS und EuO

In diesem Abschnitt werden schließlich die Ergebnisse aus den ersten beiden Komponenten der Rechnung in unserem Schema (Abbildung 5.4) aus den Abschnitten 5.3 und 5.4 zusammengeführt zu einer temperaturabhängigen Vielteilchenrechnung zu den 5d-Zuständen der ferromagnetischen Halbleiter EuS und EuO.

Da die 5d-Bänder bis auf ein einzelnes *Testelektron* leer sind, muss die Temperaturabhängigkeit ausschließlich aus der Austauschkopplung dieser Bandzustände an die lokalisierten magnetischen 4f-Zustände herrühren.

### 5.5.1 Ergebnisse für das Volumen

#### 5.5.1.1 5d-Quasiteilchenzustandsdichte von EuS und EuO

Um einen ersten Eindruck von Korrelationseffekten in der elektronischen Struktur von EuS und EuO zu gewinnen, haben wir unsere Theorie für das Volumen und  $T = 0$  berechnet. Die erhaltene Quasiteilchenzustandsdichte (QDOS) ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Abbildung zeigt jeweils Kurven für die in Gl. (5.22a) abgeleiteten Werte für  $J$ . Die Spin- $\uparrow$ -QDOS ist unabhängig von dem Wert für  $J$  bis auf eine unbedeutende starre Verschiebung ( $-\frac{1}{2}JS$ ), die in Abbildung 5.17 jedoch zur besseren Vergleichbarkeit kompensiert wurde. Unser Zugang erfüllt also den im Abschnitt 3.3.1.3 vorgestellten Grenzfall des magnetischen Polarons. Die kleinen Abweichungen in der Form der Spin- $\uparrow$ -QDOS sind lediglich der Run-



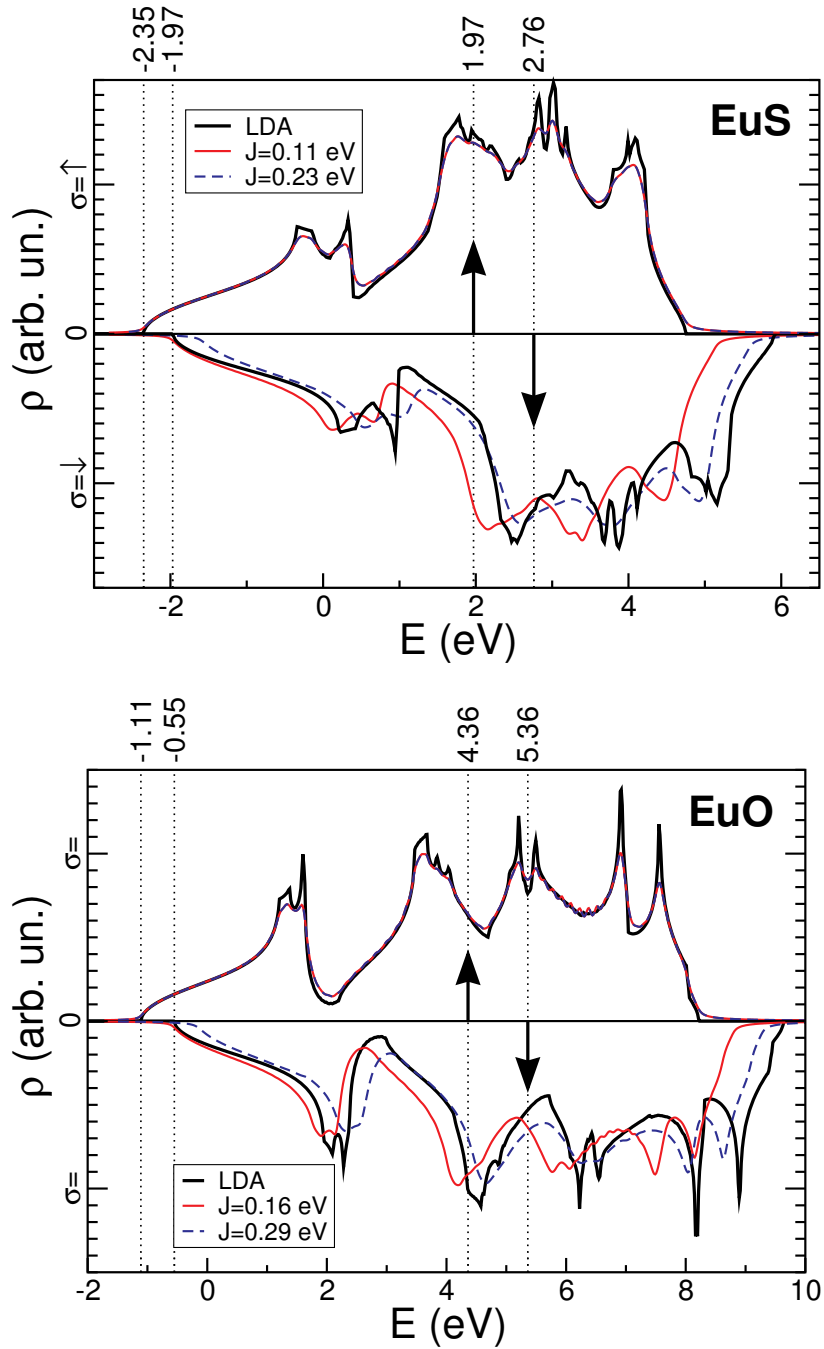


Abbildung 5.17: Das gleiche wie in Abbildung 5.10, jedoch zusätzlich die  $T = 0$ -Resultate unserer kombinierten Vielteilchen / „first-principles“-Theorie. Letztere wurde für jeweils zwei verschiedene Werte der *df*-Austauschkopplung  $J$  (siehe Gl. (5.22a)): —  $J(\text{Bandkante})$ , - - -  $J(\text{Schwerpunkt})$  für **EuS** (oben) und **EuO** (unten). Die zwei Spektren wurden jeweils starr so verschoben, dass das Spin- $\uparrow$ -Spektrum mit der LDA-Kurve zusammenfällt.

dung bei der numerischen Auswertung geschuldet. Dies ist auch Ausdruck davon, dass das von uns verwendete Verfahren das *Doppelzählungsproblem*, d.h. das doppelte Zählen von Beiträgen in der LDA- und der Vielteilchenrechnung, vermeidet.

In jeweils der unteren Hälfte der Abbildungen für EuS bzw. EuO erkennen wir, dass selbst für  $T = 0$  Korrelationseffekte im Spin- $\uparrow$ -Spektrum auftreten. Außer einer reduzierten Bandbreite erkennen wir starke Verformungen und Verschiebungen im Vergleich zu der LDA-Kurve. Hier ist es bedeutsam, welcher Wert in Gl. (5.22a) gewählt wird. So beschreibt der jeweils niedrigere Wert  $J(\text{Bandkante})$  die Situation besonders gut, wenn wir am Geschehen nahe der unteren Bandkante interessiert sind, während der Wert  $J(\text{Schwerpunkt})$  in der Mitte des Bandes sicher die bessere Wahl ist.

$\langle S^z \rangle / S$	0	0.25	0.5	0.75	1
<b>EuS:</b> $T/T_C$	0	0.65	0.87	0.97	1
<b>EuO:</b> $T/T_C$	0	0.66	0.87	0.97	1

Tabelle 5.2: Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Temperatur für Volumen-EuS und -EuO.

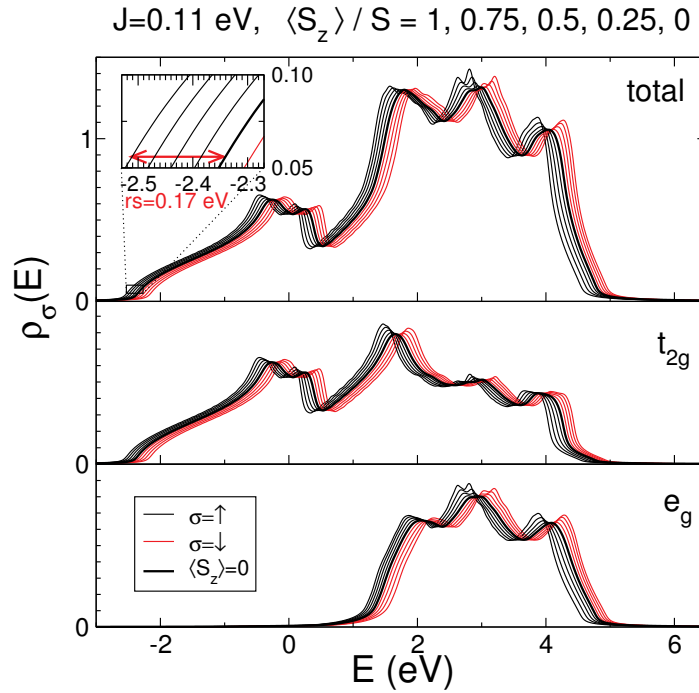
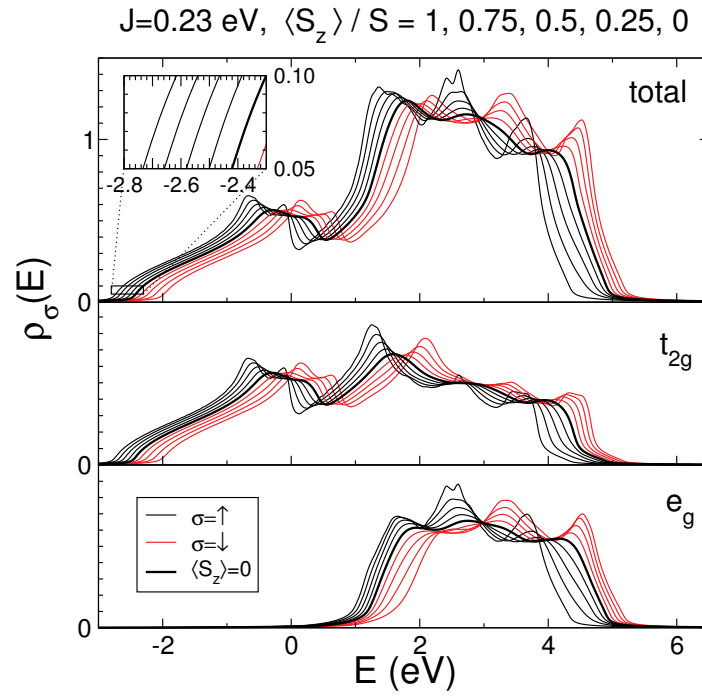
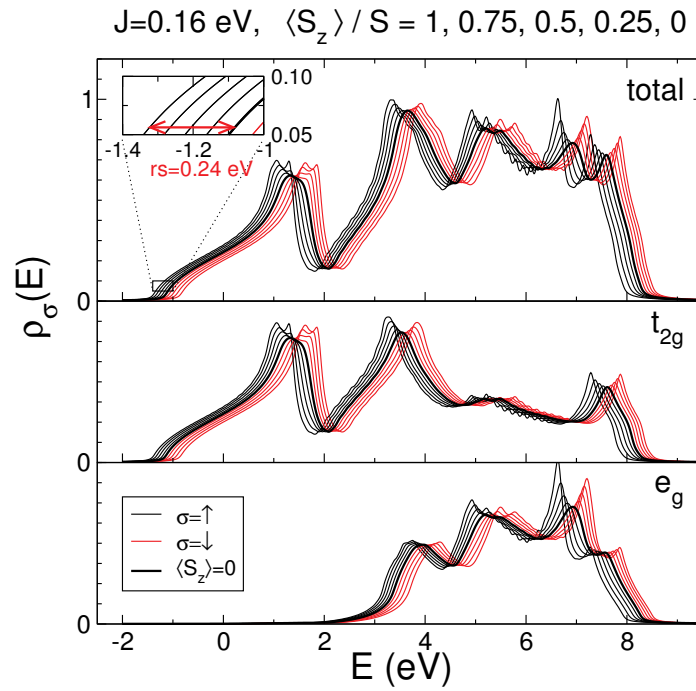


Abbildung 5.18: Quasiteilchenzustandsdichte der Eu-5d-Bänder von **EuS** als Volumenmaterial für verschiedene Temperaturen. Schwarz: Spin- $\uparrow$ , **rot**: Spin- $\downarrow$ , **dicke schwarze Linie** für  $T = T_C$ . Die äußersten Kurven gehören zu  $T = 0$  ( $\langle S^z \rangle / S = 1$ ). Sie nähern sich einander mit wachsender Temperatur an. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Temperaturverschiebung der unteren Spin- $\uparrow$  Bandkante (hier 0.17 eV), die als „redshift“ bezeichnet wird. df-Austausch:  $J = 0.11$  eV.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Spektren für EuS bzw. EuO ist in den Abbildungen 5.18, 5.19 bzw. 5.20, 5.21 für jeweils fünf verschiedene 4f-Magnetisierungen oder fünf

Abbildung 5.19: Wie in Abbildung 5.18, jedoch für df-Austausch:  $J = 0.23 \text{ eV}$ .Abbildung 5.20: Wie in Abbildung 5.18, jedoch für **EuO** und df-Austausch:  $J = 0.16 \text{ eV}$ .

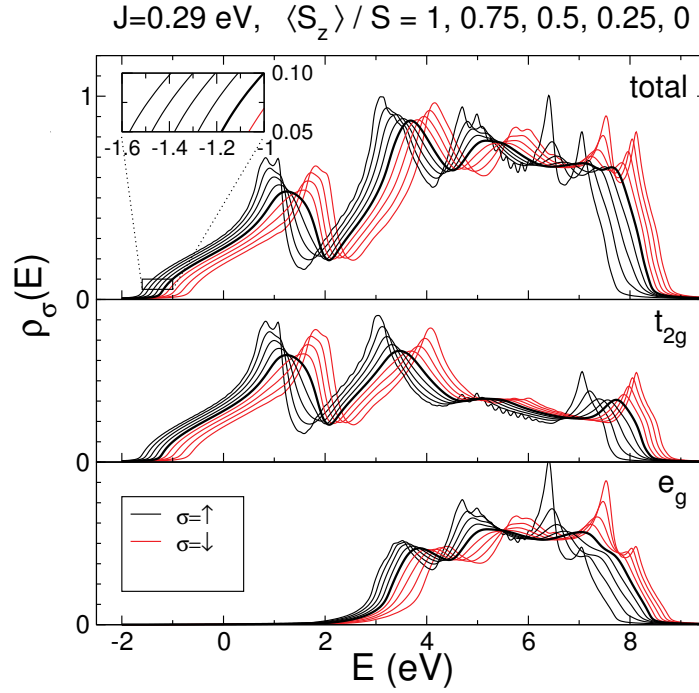


Abbildung 5.21: Wie in Abbildung 5.18, jedoch für **EuO** und df-Austausch:  $J = 0.29$  eV.

Temperaturen (Tabelle 5.2) zu sehen. Da wir in unserer Bandstrukturrechnung die komplette 5d-Bandstruktur berücksichtigen, bleibt die Symmetrie verschiedener 5d-Orbitale erhalten. Deshalb spalten die 5d-Bänder von Volumen-EuS bzw. -EuO in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Subbänder auf, wobei erstere wesentlich breiter sind als die zweiten. Die Fläche unterhalb der  $t_{2g}$ - bzw.  $e_g$ -Kurven entspricht drei bzw. zwei Elektronen.

In einer früheren Arbeit zur temperaturabhängigen EuS-Bandstruktur [28] wurde der Eu-5d-Komplex in fünf s-artige Bänder aufgeteilt. Diese Bänder wurden einfach durch Abzählen von  $m = 1$  bis  $m = 5$  entsprechend den Einteilchenenergien  $\varepsilon_m(\mathbf{k})$  für einen gegebenen  $\mathbf{k}$ -Vektor erhalten. Dieses vereinfachte Verfahren berücksichtigt keine Symmetrien und vernachlässigt die Hybridisierung der Europium-5d-Bänder, d.h. das Interband-„hopping“  $T_{ij}^{mm'}$  für  $m \neq m'$ . Außerdem ist die Subbandbreite  $W$  mit etwa 1-3 eV wesentlich schmaler als die in Abbildung 5.18. Dies hat wichtige Konsequenzen. Da die Korrelationseffekte mit der *effektiven* Austauschkopplung  $J/W$  skalieren, werden die Korrelationseffekte in [28] überschätzt.

Die QDOS in Abbildung 5.18 ist für  $J = 0.11$  eV berechnet. Wir erkennen, dass die untere Bandkante der  $\uparrow$ -QDOS eine Verschiebung zu kleineren Energien erfährt, wenn wir das Material von  $T = T_C$  zu  $T = 0$  abkühlen. Dies erklärt die berühmte „redshift“ (Rotverschiebung) der optischen Absorptionskante für einen elektronischen  $4f$ - $5d_{t_{2g}}$ -Übergang, erstmals von Busch und Wachter [30, 129] beobachtet. Wir finden, wenn die Anpassung an die Bandkante verwendet wird, einen Wert von etwa 0.17 eV (siehe Tabelle 5.3), der im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 5.18 abgelesen werden kann. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist hervorragend. Man beachte hierbei, dass die Festlegung von  $J$  aus der Aufspaltung der LDA-Bandstruktur in Abbildung 5.10 nicht den Wert der

„redshift“ vorbestimmt.

Verständlicherweise ist zur Beschreibung der „redshift“ die Anpassung an der Bandkante zu nutzen. Auch für EuO erhalten wir in Abbildung 5.20 für  $J = 0.16$  eV eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Abbildungen 5.19 und 5.21 zeigen die Situation mit stärkerer Austauschkopplung, die realistischer für die Mitte des Spektrums sein sollte. Der Temperatureinfluss ist stärker als für die schwächere Kopplung in Abbildung 5.22 bzw. 5.20. Starke Veränderungen und Verschiebungen sind zu entdecken, die über die starren Verschiebungen im „mean field“-Bild hinausgehen.

Die Tabelle 5.3 gibt eine Zusammenfassung der Werte für die Rotverschiebung. Erwartungsgemäß sind Ergebnisse bei Anpassung mittels der Schwerpunkte zu groß.

Material	Experiment [26, 130]	Bandkante	Schwerpunkte
EuS	0.167 eV	<b>0.17 eV</b>	0.23 eV
EuO	0.27 eV	<b>0.24 eV</b>	0.39 eV

Tabelle 5.3: Experimentelle und berechnete Werte für die „redshift“.

### 5.5.1.2 Quasiteilchenbandstruktur von EuS

Während die QDOS zu der spinaufgelösten, aber winkelintegrierten (inversen) Photoemission in Beziehung steht, ist die  $\mathbf{k}$ -abhängige Spektraldichte gerade das winkelaufgelöste Pendant. Von  $S_{\mathbf{k}\sigma}(E)$  leiten wir die Quasiteilchenbandstruktur ab, die in den Abbildungen 5.22 und 5.23 als Dichteplot der Spektraldichte für einige Symmetrierichtungen (Abbildung 5.5 links) für drei Temperaturen  $T/T_C = 0, 0.87, 1$  dargestellt ist. Die Färbung stellt ein Maß für die Größe der Spektralfunktion dar. Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse für  $J = 0.11$  eV und Abbildung 5.23 für  $J = 0.23$  eV. In beiden Fällen fällt das Spin- $\uparrow$ -Spektrum mit der LDA-Bandstruktur (Abbildung 5.8) bis auf eine starre Verschiebung zusammen.

Im Fall schwacher Kopplung (Abbildung 5.22, siehe Abschnitt 3.3.1.2) besteht der Temperatureinfluss im Wesentlichen in einer Verschiebung des gesamten Spektrums. Die induzierte Austauschspaltung wird mit steigender Temperatur reduziert, bis sie bei  $T = T_C$  völlig verschwindet. Die Korrelationseffekte sind nur schwach ausgeprägt und nehmen mit wachsender Temperatur etwas zu.

Die Korrelationseffekte sind wesentlich deutlicher im Fall  $J = 0.23$  eV (Abbildung 5.23) zu sehen. Sie drücken sich vor allem in Lebensdauereffekten (sichtbar durch Verbreiterungen in der Quasiteilchenbandstruktur) aus. Große Teile der Dispersion sind aufgrund der Magnonabsorption (-emission) von itineranten Spin- $\uparrow$  ( $\downarrow$ )-Elektronen mit gleichzeitigem Umlappen des Spins verbreitert. Im Bereich ferromagnetischer Sättigung hat ein Spin- $\uparrow$ -Elektron keine Möglichkeit ein Magnon zu absorbieren, da keines existiert. Deshalb ist die Dispersionskurve scharf und stellt Quasiteilchen mit einer unendlichen Lebensdauer da. Die Dispersionskurven für  $T = 0$ ,  $\sigma = \uparrow$  bestehen aus  $\delta$ -Peaks, die jedoch für die numerische Behandlung in beiden Abbildungen verbreitert wurden. Andererseits hat das Spin- $\downarrow$ -Elektron selbst bei  $T = 0$  die Möglichkeit ein Magnon zu emittieren und zu einem Spin- $\uparrow$ -Elektron zu werden, zumindest, wenn es etwa aus dem Energiebereich stammt, in welchem auch Spin- $\uparrow$ -Bänder vorhanden sind. Wir erkennen in Abbildung 5.23 für  $T = 0$  und  $\sigma = \downarrow$  für

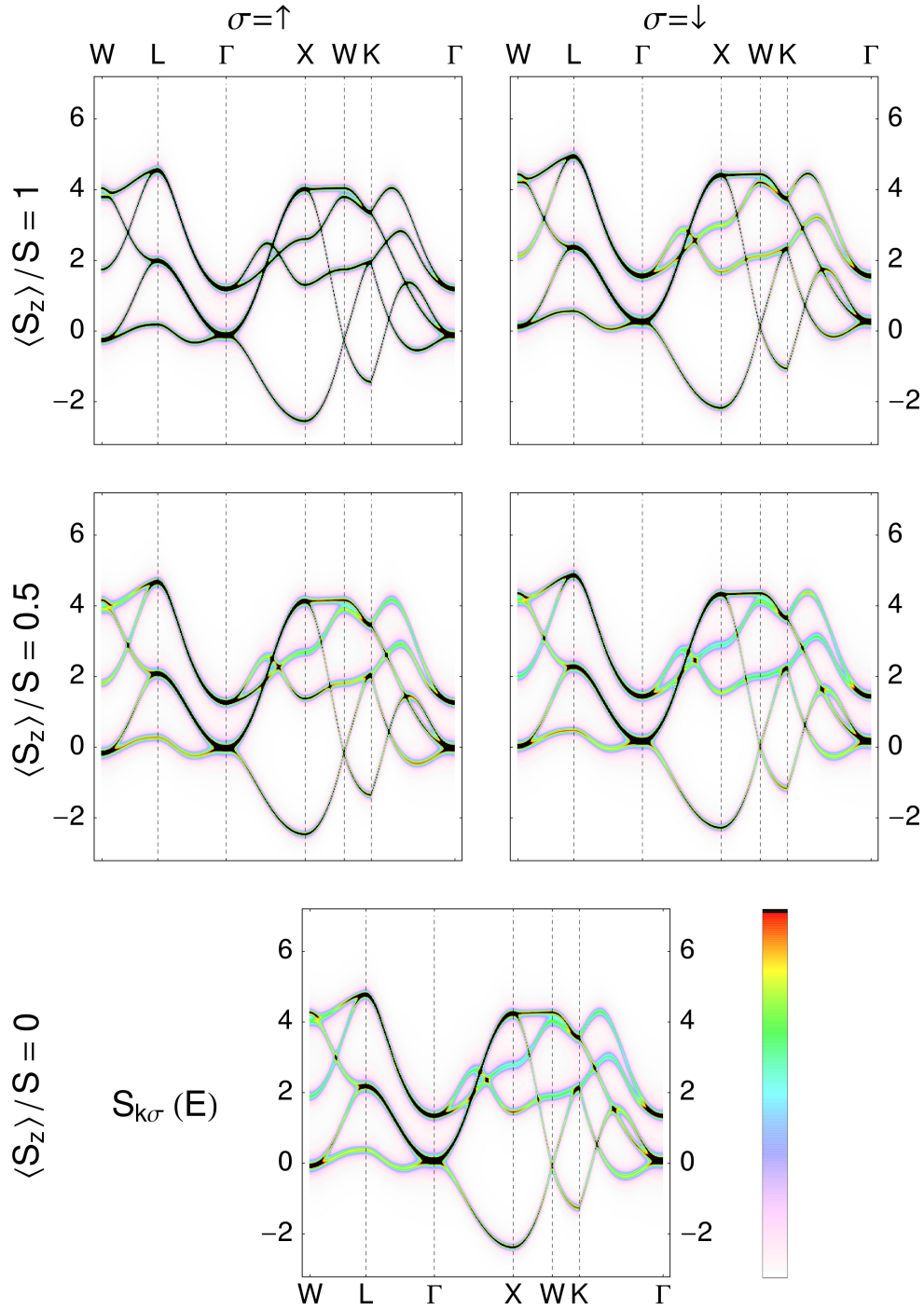
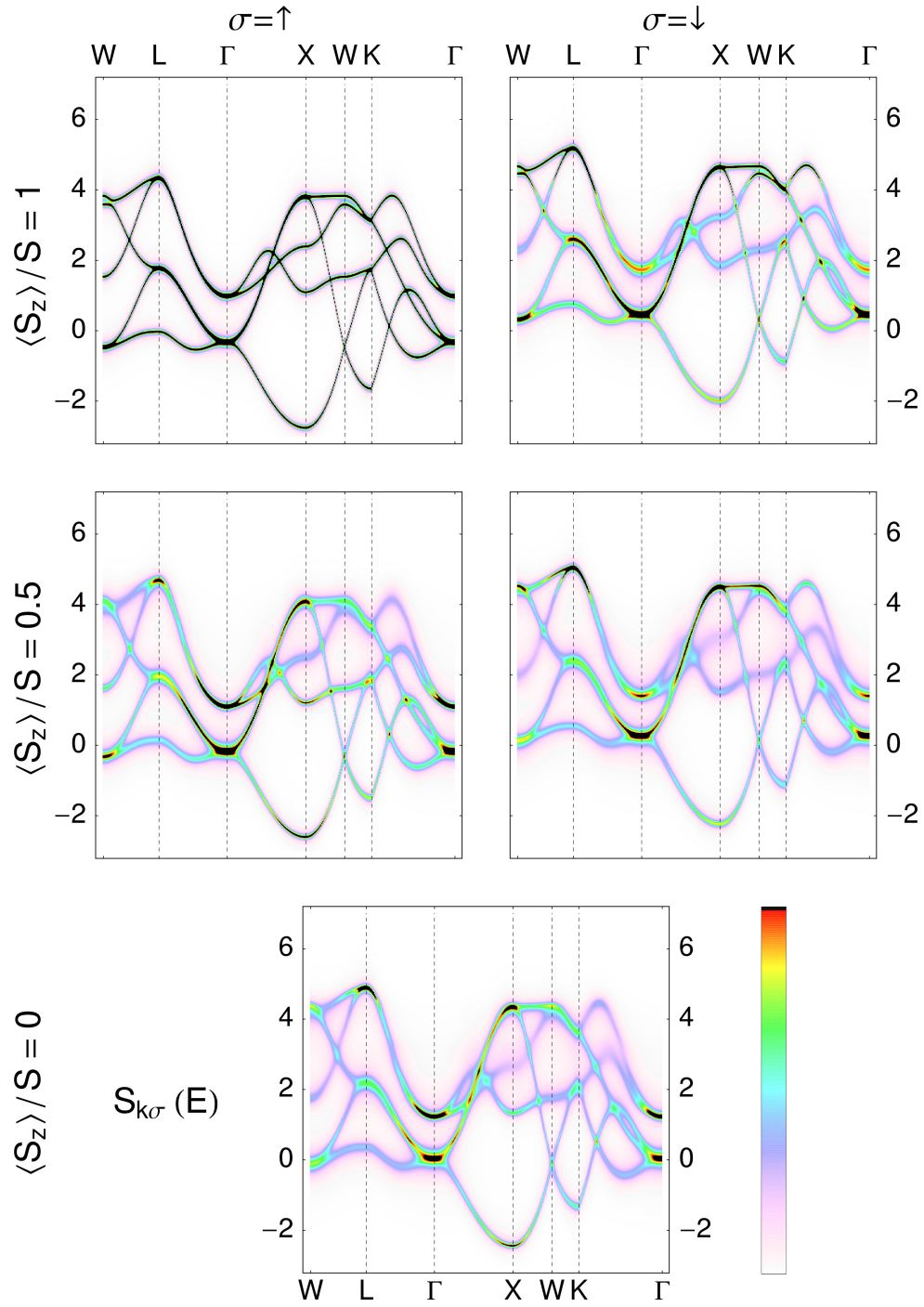


Abbildung 5.22: Spinabhängige Quasiteilchenbandstruktur der Eu-5d-Bänder von Volumen-EuS für diverse 4f-Magnetisierungen  $\langle S^z \rangle / S$ . df-Austausch:  $J = 0.11$  eV.

Abbildung 5.23: Wie in Abbildung 5.22, jedoch für df-Austausch:  $J = 0.23$  eV.



Energien kleiner als etwa 4.5 eV merkliche Verbreiterungen, bei höheren Energien bleibt das Spektrum scharf. Für endliche Temperaturen, also auch endliche Entmagnetisierungen, können Magnonen angeregt werden und Absorptionsprozesse, die eine Dämpfung der Quasiteilchen verursachen, werden auch im Spin- $\uparrow$ -Spektrum ermöglicht. Die Gesamtaustauschspaltung reduziert sich mit wachsender Temperatur, bis für  $T \rightarrow T_C$  ( $\langle S^z \rangle \rightarrow 0$ ) die verschwindende 4f-Magnetisierung die induzierte Spinasymmetrie in den 5d-Bändern aufhebt.

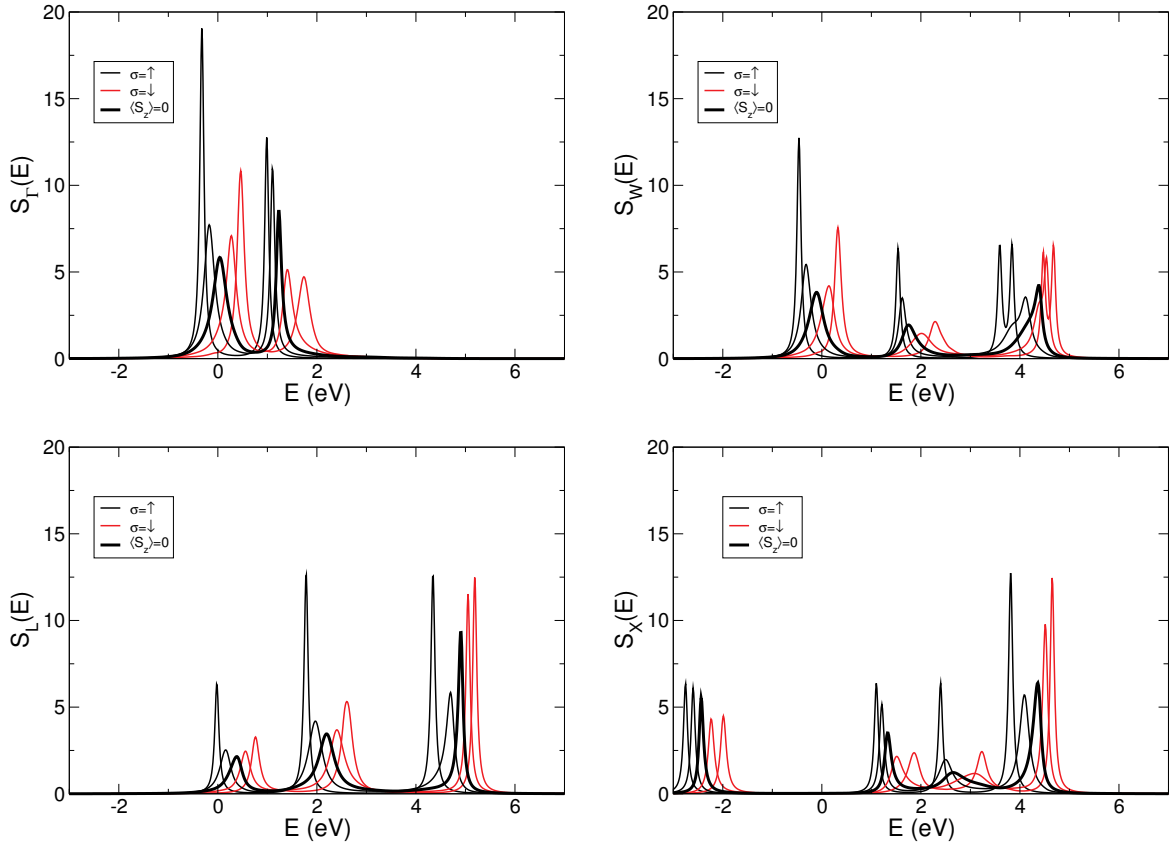


Abbildung 5.24: Spinabhängige Spektraldichte der Eu-5d-Zustände von Volumen-EuS als Funktion der Energie für gleichen 4f-Magnetisierungen, wie in Abbildung 5.23 an den Punkten  $\mathbf{k} = \Gamma, W, L, X$ . — Spin- $\uparrow$ , — Spin- $\downarrow$ , —  $T = T_C$  ( $\langle S^z \rangle = 0$ ). df-Austausch:  $J = 0.23$  eV.

Einen detaillierteren Einblick in die Temperaturabhängigkeit bietet Abbildung 5.24, in der für die  $\mathbf{k}$ -Punkte der Brillouinzone ( $\Gamma, W, L, X$ ) die Energieabhängigkeit der Spektraldichte für die gleichen Temperaturen wie in Abbildung 5.23 gezeichnet ist.

Am  $\Gamma$ -Punkt (Abbildung 5.24 oben links) erwarten wir zwei Strukturen wegen der zweifach ( $e_g$ ) und dreifach ( $t_{2g}$ ) entarteten Dispersionen. Diese zwei wohldefinierten Quasiteilchen-Peaks erscheinen mit einer zusätzlichen Spinaufspaltung unterhalb der Curie-Temperatur. Die Austauschspaltung, die durch die Interbandkopplung mit dem magnetisch aktiven 4f-System induziert wird, fällt mit  $T \rightarrow T_C$  zusammen (*Stoner-artiges Verhalten*). Die Quasiteilchendämpfung steigt offensichtlich mit wachsender Temperatur.



Gleiches bezüglich des Temperaturverhaltens gilt am L-Punkt (Abbildung 5.24 unten links), jedoch erscheinen drei Strukturen, von denen die oberen beiden doppelt entartet sind (vergleiche Abbildung 5.23).

Interessanter gestaltet es sich am W-Punkt (Abbildung 5.24 oben rechts). Bei  $T = 0$  sind vier scharfe Peaks im Spin- $\uparrow$ -Spektrum und schon starker Dämpfung unterworfenene entsprechende Strukturen im Spin- $\downarrow$ -Kanal zu erkennen. Die Austauschspaltung beträgt etwa 0.8-0.9 eV. Mit wachsender Temperatur führt die Dämpfung zu einem starken Überlappen der eng benachbarten Peaks bei etwa 3.7 eV, die nun nicht länger unterscheidbar sind.

Am X-Punkt (Abbildung 5.24 unten rechts) zeigt die spinaufgelöste Spektraldichte vier deutlich voneinander getrennte Peaks, von denen der oberste zweifach entartet ist (vergleiche Abbildung 5.23). Die zwei mittleren Strukturen, zumindest im Spin- $\downarrow$ -Kanal, sind so stark gedämpft, dass sie sicherlich einem Experiment zur inversen Photoemission nicht zugänglich sind.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass die 5d-Spektraldichte des ferromagnetischen Halbleiters EuS eine tiefgreifende Temperaturabhängigkeit besitzt, die sich in der Position und Breite der Peaks manifestiert. In EuO ist eine ähnlich starke Abhängigkeit (vergl. [76] Abbildung 6.16) zu beobachten.

## 5.5.2 Resultate für 20-Lagen fcc-(100) Filme

Die in den Unterabschnitten 5.3.3 und 5.4.2 gewonnenen Erkenntnisse wollen wir nutzen, um gemäß unseres Schemas Abbildung 5.4 ein komplettes Bild über die Temperaturabhängigkeit der polarisierten 5d-Bänder in EuS- und EuO-20-Lagenfilmen zu erhalten. Insbesondere interessieren wir uns dabei für Oberflächenzustände.

### 5.5.2.1 Oberflächenzustände in EuS

Während in EuO die Existenz von Oberflächenzuständen unterhalb des Volumenbandes schon aus der lagenabhängigen Zustandsdichte (Abbildung 2 in [33], Abbildung 5.29 bzw. größer in B.17 in dieser Arbeit) klar ablesbar ist, ist die Situation für den EuS-Film komplizierter. Wir untersuchen dazu die Spektraldichte für einen 20-Lagen EuS-Film genau an jener Stelle der zweidimensionalen Brillouinzone, die bei den Ausführungen zur projizierten Zustandsdichte (Abbildung 5.12, blau gestrichelte Linie) als Kandidat für die Existenz von Oberflächenzuständen gehandelt wurde.

Die Abbildung 5.25 zeigt die Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte für  $T = 0$  und für den mit der Bandschwerpunkt-Methode bestimmten df-Austausch  $J = 0.23$  eV. Diese Spektraldichte  $S_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha}(E)$  enthält neben der energetischen Position der Zustände (anders als in Abbildung 5.12) auch Informationen über das spektrale Gewicht dieses Zustands in der jeweiligen Lage  $\alpha$ . Im Fall  $T = 0, \sigma = \uparrow$  handelt es sich um Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer (was  $\delta$ -Peaks entspricht), die Breite der Peaks ist dem kleinen Imaginärteil, der zur numerischen Behandlung und Visualisierung zur Selbstenergie addiert wurde, zuzuschreiben. Jedoch lässt sich an der Fläche unterhalb eines Peaks direkt sein spektrales Gewicht ablesen. Dieses Gewicht ist für den Zustand bei etwa  $-0.3$  eV (hellblau schattierter Bereich) für die obersten drei Lagen im linken Teil der Abbildung auf einer logarithmischen Skala

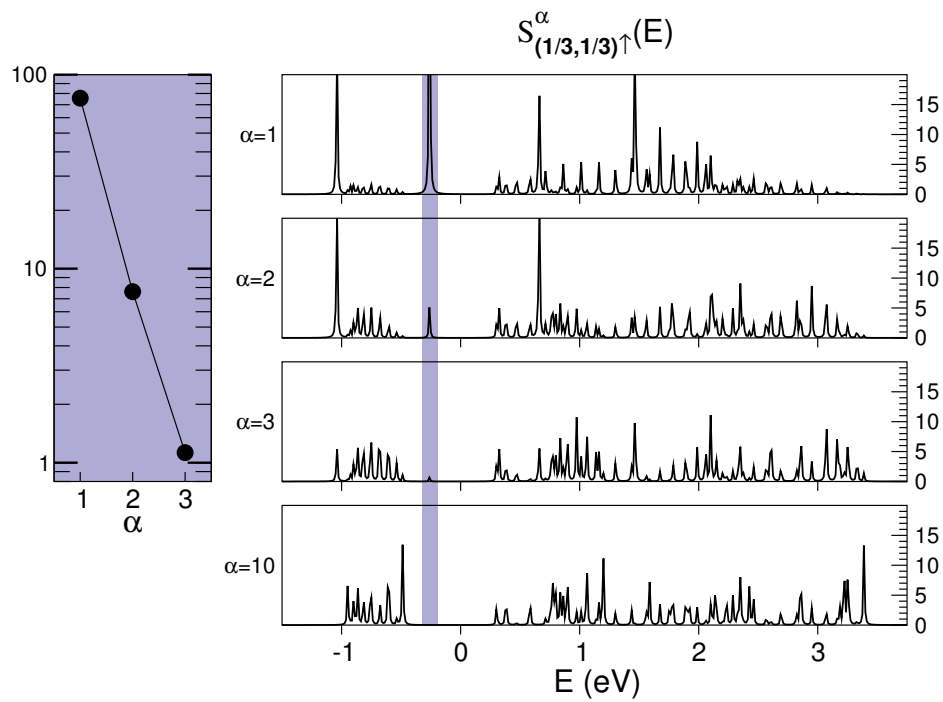


Abbildung 5.25: Spektraldichte ( $T = 0, \sigma = \uparrow, J = 0.23$  eV) als Funktion der Energie für  $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$  (blau gestrichelte Linie in Abbildung 5.12) für die Lagen  $\alpha = 1, 2, 3, 10$  eines 20-Lagen EuS-(100)-Films. Die linke Abbildung zeigt das spektrale Gewicht des Zustands in der hellblauen Spalte auf einer logarithmischen Skala für die Oberflächenlage und die zwei nächsten Lagen.  $\alpha = 1$  bezeichnet die Oberflächenlage,  $\alpha = 10$  die Mittellage.

dargestellt. Wir erkennen klar, dass das spektrale Gewicht dieses Zustands exponentiell in das Innere des Films abfällt. In der Mittellage tritt dieser Zustand nicht auf.

Der Zustand erfüllt also alle Forderungen an einen Oberflächenzustand, er fällt exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche ab und befindet sich in einem vom Volumenmaterial unbesetzten Energiebereich. Letzteres wird klar, wenn wir Abbildung 5.12 betrachten, wo nahe der blau gestrichelten Linie  $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$  im Energiebereich zwischen etwa 0.6 eV bis  $-0.1$  eV keine Zustände der Volumenbandstruktur vorhanden sind. Um direkt mit Abbildung 5.25 zu vergleichen, muss die starre Verschiebung von  $-\frac{1}{2}JS \approx 0.4$  eV mit berücksichtigt werden, sodass dieser Bereich in der Vielteilchenrechnung (Abbildung 5.25) zwischen 0.2 eV und  $-0.5$  eV liegt. Am unteren Ende des Spektrums ist ein weiterer Oberflächenzustand zu finden.

### 5.5.2.2 Temperaturabhängige Spektren der 20-Lagen EuS- und EuO-Filme

In diesem Unterabschnitt werden die Resultate der vollen Vielteilchenrechnung (Abbildung 5.4) präsentiert. Die Filmgeometrie treibt die numerischen Kosten (zumindest für dickere Filme) beachtlich in die Höhe. Während die Berechnung der LDA-Bandstruktur (Abschnitt 5.3.3) auch für 20-Lagenfilme noch innerhalb von etwa 24 Stunden zu bewerkstelligen ist, ist die vielteilchentheoretische Auswertung des df-Modells wesentlich aufwändiger. Für einen Parametersatz bestehend aus Bandstruktur,  $J$  und drei Temperaturen wurden auf einem Pentium-IV-System mit 2800 MHz ungefähr 3 Monate benötigt. Der Rechenzeithunger ist in der komplizierten selbstkonsistenten Bestimmung der Selbstenergie mit Hilfe der impliziten Gleichungssysteme (4.38) und (4.39) im Multiband- und Filmfall (5 Bänder, 20 Lagen) begründet.

Die Rechnungen wurden für die mit der Schwerpunktmethode ermittelten df-Austauschkonstanten (Gl. (5.22a))  $J = 0.23$  eV (0.29 eV) für EuS (EuO) für jeweils drei Temperaturen  $T = 0, T(\langle S_{10}^z \rangle / S = 0.5), T_C$  ausgeführt. Die Curie-Temperatur des 20-Lagenfilms aus EuS beträgt 16.28 K, die des Films aus EuO 66.2 K (Daten aus der Rechnung zu Abbildung 5.15). Zu der Selbstenergie wurde zur Regularisierung in allen folgenden Ergebnissen ein kleiner Imaginärteil addiert, der auch für die  $T = 0, \sigma = \uparrow$  Spektren, die streng mathematisch aus  $\delta$ -Peaks bestehen, eine grafische Darstellung ermöglicht. Die Grafiken werden hier zum besseren Vergleich tabellarisch angeordnet und sind im Anhang B.4 nochmals vergrößert abgebildet.

Die Abbildung 5.26 bzw. (5.27) zeigt die lagenabhängige Quasiteilchenbandstruktur für die Oberflächenlage ( $\alpha = 1$ ) und die Mittellage ( $\alpha = 10$ ) eines 20-Lagen EuS-Films bzw. EuO-Films.

Die bereits im Volumenfall für EuS (Abbildung 5.23) gefundenen generellen Effekte sind auch hier zu sehen. So wird für beide Materialien (Abbildung 5.26 und 5.27) bei  $T = 0$  das Spin- $\uparrow$ -Spektrum aus Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer gebildet, die Anlass zu scharf definierten Strukturen (mathematisch betrachtet, eine Aneinanderreihung von  $\delta$ -Peaks) mit von  $E$ - und  $\mathbf{k}$ -abhängigem spektralem Gewicht geben. Dies gilt für alle Lagen, so auch für  $\alpha = 1$  und  $\alpha = 10$ . Dieses Gewicht ist in Abbildung 5.26 und 5.27 vermöge der Farbskala angegeben. Dem Spektrum für  $\alpha = 1, 10$  liegt für das jeweilige Material die gleiche Dispersion (Abbildung 5.12 bzw. 5.13) zugrunde. Das bedeutet, dass die Position in Energie und Wellenvektor, wo sich Zustände befinden, in jeder Lage identisch

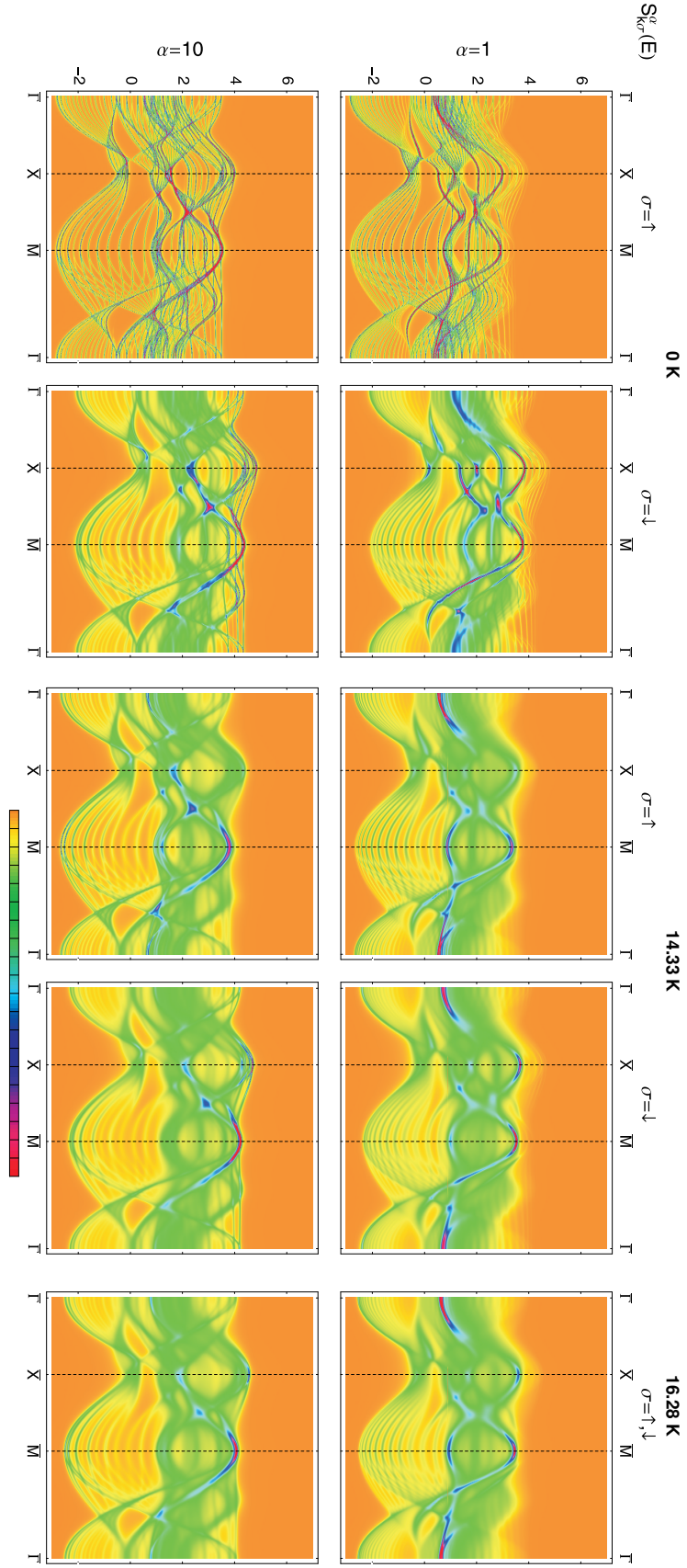


Abbildung 5.26: Dichteplot der spinabhängigen Quasiteilchenspektraldichte der Eu-5d-Bänder der ersten ( $\alpha = 1$ , obere Reihe) und der mittleren ( $\alpha = 10$ , untere Reihe) Lage eines 20-Lagen fcc-(100)-EuS-Films für die Temperaturen  $T = 0, 0.88T_C, T_C$  (entsprechend  $S_{10}^{\alpha}/S = 1, 0.5, 0$ ). df-Austausch:  $J = 0.23\text{ eV}$ ;  $T_C(20\text{-Lagen EuS-Film}) = 16.28\text{ K}$ . (Vergrößerte Darstellungen sind im Anhang Abbildung B.2, B.3, B.4 zu finden.)

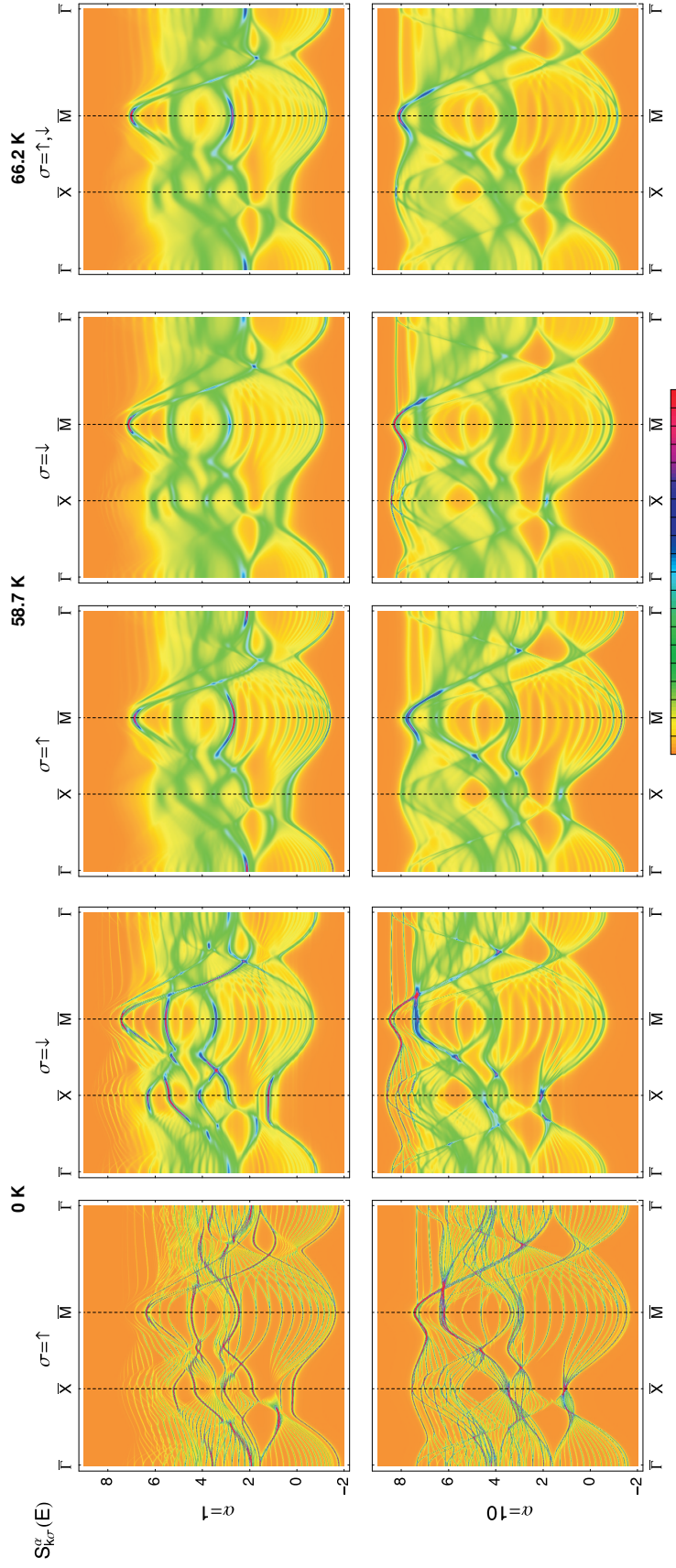


Abbildung 5.27: Dichteplot der spinabhängigen Quasiteilchenspektraldichte der Eu-5d-Bänder der ersten ( $\alpha = 1$ , obere Reihe) und der mittleren ( $\alpha = 10$ , untere Reihe) Lage eines 20-Lagen fcc-(100)-EuO-Films für die Temperaturen  $T = 0, 0.89T_C, T_C$  (entsprechend  $S_{10}^z/S = 1, 0.5, 0$ ). df-Austausch:  $J = 0.29$  eV;  $T_C(20\text{-Lagen EuO-Film}) = 66.2$  K. (Vergrößerte Darstellungen sind im Anhang Abbildung B.10, B.11, B.12 zu finden.)

ist; lediglich ihr spektrales Gewicht ist verschieden (insbesondere kann es auch Null sein, sodass dieser Zustand im Spektrum nicht auftaucht). Bereits bei  $T = 0$  treten, wie auch im Volumenfall, im Spin- $\downarrow$ -Spektrum erste Lebensdauereffekte auf, die mit wachsender Temperatur zunehmen und beide Spinkanäle betreffen. Diese Effekte sind in den Abbildungen 5.26 und 5.27 bereits klar erkennbar und werden in den Grafiken 5.28 und 5.29 noch deutlicher. Die Verbreiterungen sind bei halber Magnetisierung bereits kräftig und nehmen mit Annäherung an die Curie-Temperatur weiter zu. Ebenso verringert sich die Spinaufspaltung mit ansteigender Temperatur, bis bei  $T_C$  (16.28 K für EuS, 66.2 K für EuO) beide Spinkanäle identisch sind. Die durch den df-Austausch beschriebenen Korrelationseffekte sind in den Spektren deutlich zu erkennen, sie geben Anlass zu Dämpfungseffekten und energetischen Verschiebungen.

Neu im Vergleich zum Volumen ist die Lagenabhängigkeit und das Auftreten von Oberflächenzuständen. Die Oberflächenzustände haben ihren Ursprung bereits im Hamiltonoperator der kinetischen Energie  $H_d$  (Gl. (5.1)), der mit der LDA-Rechnung bestimmt wurde. Ähnlich wie in unserem analytischen Modell im Kapitel 2 ist das spektrale Gewicht sowie das Abklingverhalten der Oberflächenzustände maßgeblich von der Position in der Brillouinzone abhängig. Die Korrelationseinflüsse modifizieren die Oberflächenzustände (Verbreiterung, Spinaufspaltung, Verschiebung) bereits für  $T = 0, \sigma = \downarrow$  (vergleiche analytisches Modell, Abbildung 4.9). Die Oberflächenzustände sind in unserem Fall also nicht dem Einfluss der Korrelation geschuldet. In anderen Fällen können Korrelationseffekte drastische Auswirkungen auf Oberflächeneigenschaften haben [51, 131].

Die im Abschnitt 5.3.3 durch den Vergleich zwischen der projizierten Volumenbandstruktur und der Filmbandstruktur gewonnenen Kandidaten für Oberflächenzustände in Abbildung 5.12 bzw. 5.13 können nun mit den Abbildung 5.26 (B.2) für EuS bzw. Abbildung 5.27 (B.10) überprüft werden.

Für EuS (Abbildung 5.26 (B.2),  $T = 0, \sigma = \uparrow$ ) erkennen wir Oberflächenzustände beispielsweise in den Bereichen zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{X}$ ,  $E \in (-0.4, 0)$  eV; nahe  $\bar{X}$  in Richtung  $\bar{M}$ ,  $E \in (0.3, 0.5)$  eV; zwischen  $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ ,  $E \in (-0.4, 0)$  eV.

Im Fall von EuO (Abbildung 5.27 (B.10),  $T = 0, \sigma = \uparrow$ ) ist ein Oberflächenzustand unterhalb des Bandes zu sehen, der am  $\bar{M}$ -Punkt fast das Volumenband berührt. Dieser entspricht dem in [33] erwähnten, wenngleich der dort berechnete Oberflächenzustand bei  $\bar{M}$  einen etwas größeren Abstand besitzt. Diese Diskrepanz ist uns, auch wenn in [33] eine größere numerische Verbreiterung benutzt wurde, nicht erklärlich. Weitere Oberflächenzustände können noch in den folgenden Regionen des  $(\mathbf{k}, E)$ -Raums gefunden werden: nahe  $\bar{X}$ ,  $E \in (1.7, 2.2)$  eV; zwischen  $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ ,  $E \in (1.2, 1.8)$  eV.

Die Abbildungen 5.28 und 5.29 zeigen in Tabellenform die in den Abbildungen 5.26 und 5.27 dargestellte Spektraldichte an den Punkten  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma}), \bar{X}, \bar{M}$  sowie die zugehörige lokale Quasiteilchenzustandsdichte (LQDOS, „local quasiparticle density of states“). In diesen Bildern erkennen wir gut, wie für  $T = 0$  die Zustände im Spin- $\downarrow$ -Kanal bereits gedämpft werden, wenn Spin- $\uparrow$ -Zustände in diesem Bereich vorhanden sind. Fehlen diese, sind auch die Zustände im Spin- $\downarrow$ -Kanal scharf gepeakt (z.B.  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$ : für EuS oberhalb von etwa 3.5 eV; für EuO oberhalb etwa 6.7 eV). Mit wachsender Temperatur nimmt die Quasiteilchendämpfung rasch zu, besonders stark am  $\bar{M}$ -Punkt. Wie bereits in unseren analytischen Untersuchungen (Abbildung 2.8) muss ein Oberflächenzustand nicht notwendig in der Oberflächenlage sein maximales spektrales Gewicht annehmen. Dieses kann auch in der



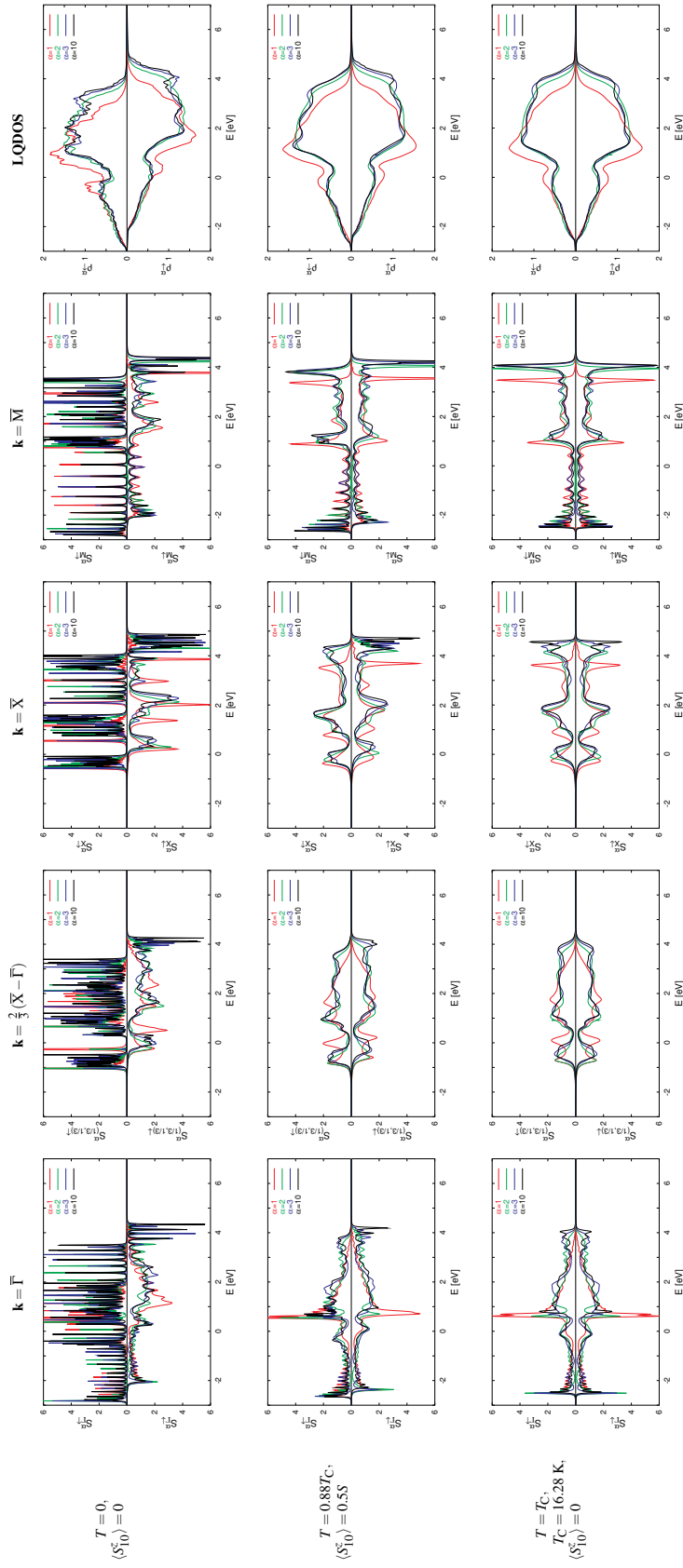


Abbildung 5.28: Tabellarische Darstellung der lagen- ( $\alpha = 1, 2, 3, 10$ ) und spinabhängigen ( $\uparrow (\downarrow)$  nach oben (unten)) Spektralichte an den Punkten  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma}), \bar{X}, \bar{M}$  sowie der lokalen Quasiteilchenzustandsdichte für drei Temperaturen ( $T/T_C = 0, 0.88, 1$ ) des 20-Lagen **EuS**-Films in Abhängigkeit von der Energie. Vergrößerungen der einzelnen Spalten sind im Anhang in den Abbildungen B.5-B.9 zu finden.

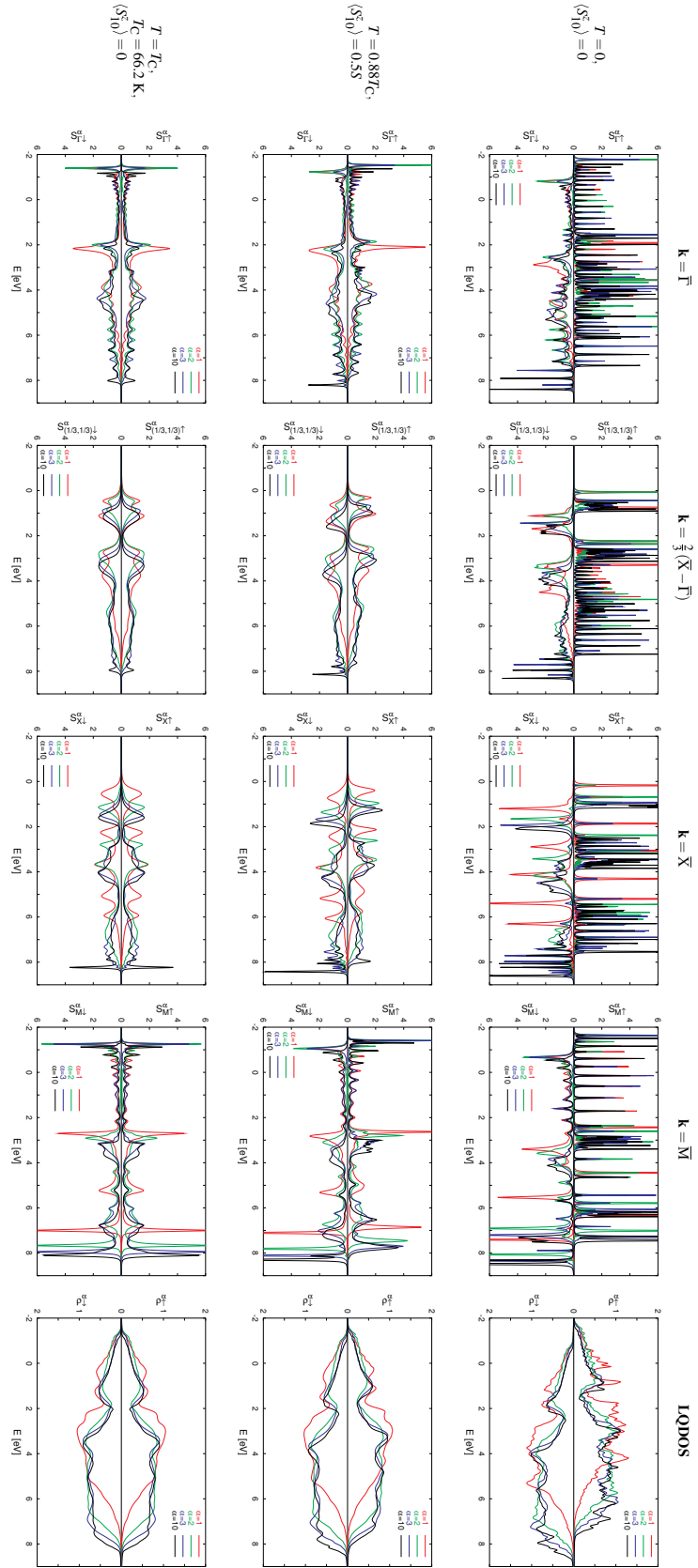


Abbildung 5.29: Tabellarische Darstellung der lagen- ( $\alpha = 1, 2, 3, 10$ ) und spinabhängigen ( $\uparrow \downarrow$ ) nach oben (unten) Spektraldichte an den Punkten  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}, \frac{2}{3}(\bar{\Gamma} - \bar{\Gamma}), \bar{X}, \bar{M}$  sowie der lokalen Quasiteilchenzustandsdichte für drei Temperaturen ( $T/T_c = 0, 0.89, 1$ ) des 20-Lagen **EuO**-Films in Abhängigkeit von der Energie. Vergößerungen der einzelnen Spalten sind im Anhang in den Abbildungen B.13-B.17 zu finden.



nächsten Lage ( $\alpha = 2$ ) der Fall sein (z.B. EuO, Abbildung 5.29,  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$ , untere Bandkante).

Auch in den aufsummierten Kurven der Quasiteilchenspektraldichte, der LQDOS in der letzten Spalte, können wir noch die zunehmende Quasiteilchendämpfung mit wachsender Temperatur erkennen. Während im Fall von EuO, der unter den Volumenbändern liegende Oberflächenzustand sich in einer Verschiebung der unteren Bandkante in der Oberfläche manifestiert, die von Schiller [33] als Oberflächen Metall-Isolator-Übergang interpretiert wurde, ist für EuS kein Rückschluss auf die Existenz von Oberflächenzuständen möglich.

Schließlich ist abschließend in Abbildung 5.30 die temperaturabhängige Aufspaltung eines Oberflächenzustands am Beispiel von EuS abgebildet. Die Spinaufspaltung bei  $T =$

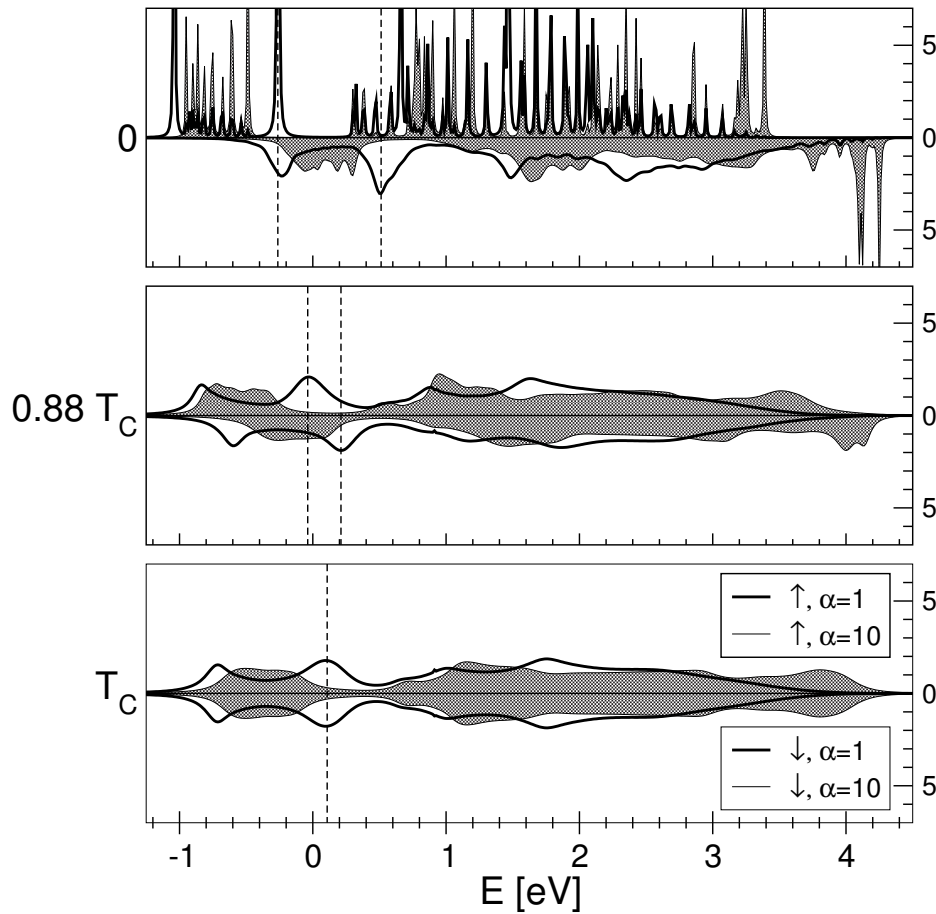


Abbildung 5.30: Quasiteilchenspektraldichte des 20-Lagen EuS (100)-Films bei  $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$  als Funktion der Energie, für drei Temperaturen ( $T = 0, 0.88T_C, T_C$ ). Der gefüllte Bereich entspricht der Mittellage ( $\alpha = 10$ ), die fette schwarze Linie der Oberflächenlage ( $\alpha = 1$ ), Spin- $\uparrow(\downarrow)$  ist nach oben (unten) gezeichnet. Die gestrichelten Linien geben die Position der betrachteten Oberflächenzustände an.

0 aufgrund der Austauschkopplung an das ferromagnetische 4f-System beträgt etwa 0.8 eV. Die induzierte Aufspaltung ist stark temperaturabhängig und zeigt ein *Stoner-artiges* Kollabieren für  $T \rightarrow T_C$ . Das gleiche Verhalten ist auch an anderen Oberflächenzuständen zu beobachten, z.B. EuO an der unteren Bandkante, wie bereits in [33] beschrieben.

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Spektren in der ferromagnetischen Phase scheint auf den ersten Blick etwas erstaunlich, weil sie die unbesetzten „*a priori*“ unkorrelierten 5d-Zustände betrifft.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften von 4f-Systemen, insbesondere den Europiumchalkogeniden EuS und EuO. Dabei gilt das besondere Interesse den Oberflächenzuständen, die in Filmgeometrien zu finden sind.

Anschließend an die Einleitung wurden im Kapitel 2 im Rahmen eines analytischen Modells Bedingungen abgeleitet, unter denen Oberflächenzustände existieren. Die analytische Beschreibung beruht auf der „tight-binding“-Näherung für die „hopping“-Matrix. Die Oberfläche wurde durch die Modifikation des „hopping“ innerhalb der Oberflächenlage und zwischen dieser und der nächsten Lage modelliert. Das analytische Modell war in der Lage für verschiedene Filmgeometrien das Auftreten, die zugehörige Energie und auch das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände zu berechnen. Die Szenarien für verschiedene Veränderungen des „hopping“ wurden ausführlich untersucht und erörtert. Gemein haben alle Oberflächenzustände die Tatsache, dass sie eine Energie besitzen, die außerhalb des Volumenbandes liegt und dass sie exponentiell ins Innere abfallen. Das spektrale Gewicht der Oberflächenzustände nimmt generell in der ersten oder zweiten Lage sein Maximum an.

Im darauffolgenden Kapitel 3 wurden das ferromagnetische Kondogitter-Modell (KLM, „Kondo lattice model“), auch bekannt als sf- oder sd-Modell, und einige seiner exakten Resultate und Grenzfälle dargestellt. Insbesondere der Spezialfall des magnetischen Polarons ( $n = 0, T = 0$ ) ist wichtig. Das magnetische Polaron ist ein Quasiteilchen (mit unendlicher Lebensdauer), das durch eine ständigen Emission und Reabsorption von Magnonen durch das Spin- $\downarrow$ -Leitungsbandelektron gebildet wird. Für endliche sf-Austauschkopplungen besteht das Spin- $\downarrow$ -Spektrum aus einem scharfen (polaronischen) Anteil und einem Streuteil, der auf „spin-flip“-Prozesse zurückzuführen ist. Ein wichtiges Ergebnis für unsere Rechnungen ist, dass das Spektrum des Spin- $\uparrow$ -Leitungsbandelektrons lediglich starr um  $-\frac{1}{2}JS$  verschoben wird. Dieser Fakt ermöglicht uns in den Realstrukturechnungen für EuS und EuO im Kapitel 5 das Doppelzählungsproblem zu vermeiden.

Im Kapitel 4 wurden Modellfilme mit lokalen Momenten im des Rahmen sf-Modells untersucht, welches sowohl den intraatomaren Austausch zwischen den lokalisierten 4f-Momenten und einem einzelnen nichtentartetem Leitungsband beschreibt. Der hier ausgewertete Fall eines leeren Leitungsbandes ( $n = 0$ ) entspricht dem Fall eines magnetischen Halbleiters. Wegen des leeren Leitungsbandes kann der elektronische von dem magnetischen Anteil des Hamiltonoperators getrennt behandelt werden. Das magnetische Teilsystem der

lokalisierten Momente wurde im Heisenberg-Modell beschrieben. Die erhaltenen f-Spin-Korrelationsfunktionen gehen in die Beschreibung des elektronischen Teilsystems ein und sind Ursache für die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Spektren des leeren Leitungsbandes. Das elektronische Teilsystem wirkt für  $n = 0$  nicht auf das magnetische zurück, wie es im Fall endlicher Bandbesetzung ( $n > 0$ , z.B. im Metall Gd [85, 82, 83, 132]) der Fall ist. Zur Lösung des elektronischen Teilsystems wurde die MCDA („momentum conserving decoupling approach“) für geeignete Greenfunktionen verwendet, also eine Näherung, welche auf einem Ansatz für die Selbstenergie beruht, in welchem die offenen Koeffizienten konsistent zu den ersten beiden spektralen Momenten der entsprechenden Greenfunktionen bestimmt werden. Die erhaltenen Spin- $\uparrow$ -Spektren für den sc-(100)-Film stimmen bei  $T = 0$  exakt mit den analytischen Voraussagen zu den Oberflächenzuständen aus Kapitel 2 überein. Die berechneten Spektren, zeigen eine überraschend starke Temperaturabhängigkeit, sowohl „Stoner“-artiges als auch „spin-mixing“-artiges Kollabieren der Aufspaltung der Spin- $\uparrow$ - und Spin- $\downarrow$ -Oberflächenzustände ist möglich, was mit Erfahrungen aus Messungen der Photoemission und inversen Photoemission an Gd(1000)-Filmen [92, 93, 94, 95, 96] übereinstimmt. Bei „spin-mixing“-Verhalten bleiben bis zu  $T = T_C$  die Peak-Positionen in beiden Spinkanälen erhalten, wobei das spektrale Gewicht mit dem Erreichen der Curie-Temperatur zwischen beiden Spinkanälen ausgeglichen wird. „Stoner“-artiges Verhalten liegt vor, wenn sich die Aufspaltung der Peaks zwischen Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  mit wachsender Temperatur verringert, bis sie bei  $T = T_C$  völlig verschwindet. Die Ausprägung und das Verhalten der Oberflächenzustände ist, wie bereits in unserem analytischen Modell gezeigt, stark von dem Ort in der zweidimensionalen Brillouinzone und der vorliegenden Modifikation des „hoppings“ abhängig.

Schließlich wurde im Kapitel 5 die temperaturabhängige Bandstruktur für die ferromagnetischen Halbleiter EuS und EuO durch Kombination einer „first principles“-Bandstrukturechnung (im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie, DFT) und der Vielteilchenrechnung für das zugehörige theoretische Modell (df-Modell) bestimmt. Für eine realistische Behandlung von EuS bzw. EuO wurde das konventionelle Kondogitter bzw. sf-Modell auf eine Multibandversion verallgemeinert, um die Symmetrie der 5d-Orbitale besser zu berücksichtigen. Intraband- und Interband-„hopping“-Integrale wurden der „tight binding linear muffin-tin orbital“ (TB-LMTO)-Bandstrukturechnung entnommen, welche neben den Einzelteilchenenergien auch den Einfluss aller Wechselwirkungen enthält, die nicht bereits im Hamiltonoperator des df- oder Kondogitter-Modells (KLM) enthalten sind. Durch das Ausnutzen eines exakt lösbaren Grenzfalles des KLM, den des magnetischen Polarons, gelang es, „first principles“- und Vielteilchenrechnungen *ohne Doppelzählung* einer maßgeblichen Wechselwirkung zu kombinieren.

Beachtlich ist, dass unsere Rechnung weitgehend frei von willkürlich gewählten Parametern ist. Die Austauschkonstanten ( $J_1, J_2$ ) für die Beschreibung des magnetischen Teilsystems im Heisenbergmodell sind den Experimenten entnommen, lediglich der genaue Wert der benötigten „single ion“-Anisotropie wurde so gewählt, dass unser Modell im Volumenfall exakt die experimentell bekannte Curie-Temperatur liefert. Der Einfluss der Anisotropie auf  $T_C$  des Volumenmaterials ist jedoch relativ klein (einige Prozent). Wegen der schwächeren ferromagnetischen Kopplung in EuS (der Austausch zu den übernächsten Nachbarn favorisiert antiparallele Orientierung) ist der Einfluss der Anisotropie stärker. Die im Volumen einmal festgelegten Anisotropiekonstanten wurden für die Filme verwendet. Hier ist

ihr Vorhandensein wegen des Mermin-Wagner-Theorems [77] essentiell für das Erreichen endlicher Magnetisierungen in Filmen. Die berechnete Lagen-, Dicken-, und Temperaturabhängigkeiten der Filmmagnetisierung geben ein konsistentes Bild, welches das „finite size scaling“ beim Übergang von zwei zu drei Dimensionen einschließt und sehr gut mit experimentellen Befunden [3, 34] bzw. [35] übereinstimmt. Die „first principles“-Rechnungen erfordern auch keine zusätzlichen Modellparameter, das jeweilige Material (EuS bzw. EuO) wurde lediglich hinsichtlich seiner Gitterstruktur und -konstante spezifiziert. Die spinaufgelöste LMTO-Rechnung für die 5d-Bänder der beiden Materialien (EuS, EuO) liefert neben dem  $T = 0$ -Spin- $\uparrow$ -Spektrum für die Vielteilchenrechnung auch eine energieabhängige Aufspaltung zwischen den Spektren der zwei Spinkanäle der 5d-Bänder. Die Spinaufspaltung der Europium-5d-Bänder in der LDA-Rechnung des Volumenmaterials wurde benutzt, um die df-Aufspaltung  $J$  für die Vielteilchenrechnung, welche in unserem einfachen Modell energie- bzw.  $\mathbf{k}$ -unabhängig ist, eindeutig zu bestimmen. Bei Anpassung mit Fokus auf die unteren Bandkanten der 5d-Bänder erhalten wir eine hervorragende Übereinstimmung zwischen der berechneten „redshift“ der optischen Absorptionskante mit der in Experimenten [26, 130] gemessenen. Ist eine gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des gesamten 5d-Bandbereichs angestrebt, ist die df-Austauschkonstante  $J$  durch die Aufspaltung der Bandschwerpunkte von Spin- $\uparrow$ - bzw. Spin- $\downarrow$ -Band eindeutig vorgegeben. Dieser Wert wurde auch für die Filmrechnungen verwendet. Somit bleibt in unserer Theorie kein frei wählbarer Parameter!

Die Rechnungen zu den 20-Lagen fcc-(100)-Filmen von EuS und EuO zeigen interessante Temperatureffekte. Obwohl EuS und EuO chemisch sehr ähnlich sind, zeigen sich schon in der LMTO-Bandstrukturechnung Unterschiede, die zu verschiedenem physikalischem Verhalten führen. In EuO existieren Oberflächenzustände unterhalb des Volumenbands, welche zu in einer Lagenabhängigkeit der unteren Bandkante in der lokalen Zustandsdichte führen. Der von Schiller und Nolting [33] beschriebene magnetische Oberflächenzustand wurde reproduziert, wenngleich die berechnete Abspaltung in unserer Rechnung unwesentlich geringer ausfällt. In EuS ist kein Oberflächenzustand außerhalb des Energiebereichs ( $\mathbf{k}$ -integriert) des Volumenbandes zu finden. Der Vergleich der (auf die zweidimensionale Brillouinzone) projizierten Volumenbandstruktur mit der des 20-Lagenfilms zeigt eindeutig die Existenz und Position (Wellenzahl und Energie) von Oberflächenzuständen sowohl in EuS als auch in EuO. Exemplarisch wurde für Oberflächenzustände das exponentielle Abklingen in das Innere des jeweiligen Films und die starke Temperaturabhängigkeit demonstriert. Die zackige spitze Struktur der Spin- $\uparrow$ -Spektraldichte bei  $T = 0$  (ferromagnetischer Sättigung) entspricht Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer. Ein Spin- $\uparrow$ -Elektron hat keine Möglichkeit, seinen Spin mit dem perfekt parallel ausgerichteten lokalisierten 4f-Spins auszutauschen und bewegt sich deshalb ohne Streuung durch das Gitter. Das Spin- $\downarrow$ -Elektron kann unter Emission eines Magnons gestreut werden oder ein magnetisches Polaron bilden, was zu wesentlichen Lebensdauerverbreiterungen des Spektrums auch bei  $T = 0$  führt. Mit wachsender Temperatur nehmen die Lebensdauerverbreiterungen rasch zu und die Spinaufspaltung geht „Stoner“-artig zurück, bis sie mit dem Erreichen der Curie-Temperatur völlig verschwindet.

Durch Kombination der LDA-Bandstrukturechnungen mit Vielteilchenrechnungen zum Multiband-KLM ist es gelungen, die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des unbesetzten 5d-Leitungsbandes und das Verhalten der Oberflächenzustände in EuS- und EuO-Filmen,

die als Paradebeispiele für ferromagnetische Halbleiter gelten, konsistent zu beschreiben. Die verwendete Näherung (MCDA), welche anfangs etwas konstruiert wirkt, erweist sich als sehr brauchbar und liefert physikalisch sinnvolle Ergebnisse. Der Vergleich mit einem „a priori“ kontrollierterem Verfahren, der Projektionsoperator-Methode [133], bestätigt diese Ergebnisse.

Die Spektren der unbesetzten 5d-Bänder in EuS und EuO müssen mit inverser Photoemission untersucht werden. Die Spektren der vollständig besetzten Schwefel- bzw. Sauerstoff-p-Bänder sollten jedoch experimentell leichter zugänglich sein. In diesen sollte man ähnlich interessante Temperatureffekte nur mit umgekehrtem Vorzeichen finden können. Dies wird gerade von A. Sharma theoretisch untersucht. Wünschenswert ist eine gemeinsame Behandlung der relevanten Bänder in EuX (X=S,O) wie (Eu-5d,X-p, ...), da die Näherung durch Projektion und Reduktion auf den jeweiligen orbitalen Charakter (in dieser Arbeit Eu-5d) dann überflüssig wird. In diesem Zuge sollte man über die Erweiterung der Theorie um bandabhängige, vielleicht auch  $\mathbf{k}$ -abhängige, Austauschkonstante  $J$  nachdenken. Die Auswertung des allgemeineren Falls erfordert jedoch wesentlich größere Rechenleistung als derzeit verfügbar ist, so dass es gemäß dem Moorschen Gesetz <sup>1</sup> noch etliche Jahre dauern wird, sie zu realisieren.

Wir erwarten weitere physikalische Einblicke, wenn unsere Methode auf endliche Bandbesetzungen (europiumreiches EuO [24], Gd, Gd-Filme) erweitert wird. Ein Ansatz für das Einband-Modell wurde bereits in [85, 134] präsentiert. In den Arbeiten [82, 83] wurde eine modifizierte RKKY-Wechselwirkung benutzt, um die selbstkonsistente Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der nicht direkt gekoppelten lokalen Momente zu beschreiben. Dieser Ansatz wurde in [132] mit einer ASW-Bandstrukturechnung verbunden und liefert eine gute Beschreibung von hcp-Gadolinium als Volumenmaterial.

Das Kondogitter-Modell hat sich als guter Ausgangspunkt für die Beschreibung der Muttersubstanzen in der Spintronik, wie EuX (X=O,S) oder Gd erwiesen und ist auch für verdünnte magnetische Halbleiter wertvoll. Erste Versuche, Unordnung in das System lokaler Momente zu integrieren, [135, 136] zeigen einen möglichen Weg, um verdünnte magnetische Halbleiter wie  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  theoretisch zu beschreiben. Es ist zu erwarten, dass das Kondogitter-Modell weiter eine große Rolle bei der theoretischen Beschreibung spintronikrelevanter und anderer Materialien spielen wird.

---

<sup>1</sup>Das Moorsche Gesetz basiert auf der Beobachtung des Ingenieurs Gordon Moore und besagt, dass sich die Computerleistung alle 18 Monate verdoppelt.

# Anhang A

## Analytische Rechnungen

### A.1 Dispersionsrelationen für verschiedene Oberflächengeometrien

Die Dispersionsrelationen sind unter Verwendung der Gleichungen(2.4) und (2.5) berechnet.

$$\mathbf{sc(100)} \tag{A.1.1}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 2 (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)), \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 1.\end{aligned}$$

$$\mathbf{sc(110)} \tag{A.1.2}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 2 \cos(k_x a), \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 2 \cos(\sqrt{2} k_y a).\end{aligned}$$

$$\mathbf{sc(111)} \tag{A.1.3}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 0, \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= e^{i\sqrt{\frac{2}{3}}k_x a} + e^{-i\sqrt{\frac{1}{6}}k_x a} \cdot 2 \cos\left(\frac{\sqrt{2}}{2}k_y a\right).\end{aligned}$$

$$\mathbf{bcc(100)} \tag{A.1.4}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 0, \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 2 \cos\left[(k_x + k_y)\frac{a}{2}\right] + 2 \cos\left[(k_x - k_y)\frac{a}{2}\right].\end{aligned}$$

$$\mathbf{bcc(110)} \tag{A.1.5}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 2 \cos\left(k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{\sqrt{2}}\right) + 2 \cos\left(k_x \frac{a}{2} - k_y \frac{a}{\sqrt{2}}\right), \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 2 \cos\left(k_x \frac{a}{2}\right).\end{aligned}$$

$$\mathbf{fcc}(100) \quad (A.1.6)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= 2 \left[ \cos\left((k_x + k_y)\frac{a}{2}\right) + \cos\left((k_x - k_y)\frac{a}{2}\right) \right], \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= 2 \left[ \cos(k_x \frac{a}{2}) + \cos(k_y \frac{a}{2}) \right]. \end{aligned}$$

$$\mathbf{fcc}(111) \quad (A.1.7)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\parallel}(\mathbf{k}) &= \left[ \cos(\sqrt{\frac{3}{8}}k_x a + \sqrt{\frac{1}{8}}k_y a) + \cos(\sqrt{\frac{3}{8}}k_x a - \sqrt{\frac{1}{8}}k_y a) \right. \\ &\quad \left. + \cos(\sqrt{\frac{1}{2}}k_y a) \right], \\ \gamma_{\perp}(\mathbf{k}) &= e^{i\sqrt{\frac{1}{6}}k_x a} + e^{-i\sqrt{\frac{1}{24}}k_x a} \cdot 2 \cos\left(\frac{\sqrt{2}}{4}k_y a\right). \end{aligned}$$

## A.2 Analytische Darstellung der Greenfunktionen

Unter Verwendung von Gl. (2.8) ist die Greenfunktion gegeben durch:

$$\mathbf{G}^0(E) = -\frac{\hbar}{\gamma} \begin{pmatrix} -2t & -1 & 0 & \dots \\ -1 & -2t & -1 & \ddots \\ 0 & -1 & -2t & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}^{-1}. \quad (A.2.1)$$

Die Gleichung (A.2.1) kann als

$$\mathbf{G}^0(E) = -\frac{\hbar}{\gamma} \mathbf{M}^{-1} \quad (A.2.2)$$

geschrieben werden, wobei die Matrix  $\mathbf{M}$  folgenderweise gegeben ist:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 \cos \theta & -1 & 0 & \dots \\ -1 & 2 \cos \theta & -1 & \ddots \\ 0 & -1 & 2 \cos \theta & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (A.2.3)$$

Die analytische Lösung für die inverse Matrix  $\mathbf{M}^{-1}$

$$(\mathbf{M}^{-1})_{kl} = m_{kl} = \left( e^{i(k+l)\theta} - e^{i|k-l|\theta} \right) / (2i \sin \theta) \quad (A.2.4)$$

ist bereits durch Wax [137] im Jahre 1954 erzielt worden.



### A.3 Berechnung der inversen Matrix zu A

Die Matrixinvertierung ist durch die Cramersche Regel gegeben:

$$(\mathbf{A}^{-1})_{ij} = \frac{\det \mathbf{A}_{ji}}{\det \mathbf{A}}, \quad (\text{A.3.1})$$

wobei  $\mathbf{A}_{ji}$  die adjungierte Matrix zu einer Matrix ist, die durch Streichen der  $j$ -ten Zeile und  $i$ -ten der Matrix A Spalte erhalten wurde. Die inverse Matrix ist folglich:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \begin{pmatrix} a_{22} & -a_{12} & 0 & \cdots \\ -a_{21} & a_{11} & 0 & \cdots \\ \begin{vmatrix} a_{21} & a_{31} \\ a_{22} & a_{32} \end{vmatrix} & -\begin{vmatrix} a_{11} & a_{31} \\ a_{12} & a_{32} \end{vmatrix} & \det \mathbf{A} & \ddots \\ \begin{vmatrix} a_{21} & a_{41} \\ a_{22} & a_{42} \end{vmatrix} & -\begin{vmatrix} a_{11} & a_{41} \\ a_{12} & a_{42} \end{vmatrix} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.2})$$

mit  $a_{ij} = (\mathbf{A})_{ij}$  und

$$\det \mathbf{A} = \lambda = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.3.3})$$

### A.4 Berechnung der spektralen Gewichte

Die Umkehrung der Gleichung (2.29) für  $z \in \mathbb{R}$  ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\left. \begin{array}{ll} z < -1 & z(t) = -t - \sqrt{t^2 - 1} \\ -1 \leq z < 0 & z(t) = -t + \sqrt{t^2 - 1} \\ 0 \leq z < 1 & z(t) = -t - \sqrt{t^2 - 1} \\ z > 1 & z(t) = -t + \sqrt{t^2 - 1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} t > 0, \\ t < 0. \end{array} \quad (\text{A.4.1})$$

Der Zusammenhang  $z(t)$  aus Gl. (A.4.1) wird benutzt, um den korrekten Limes zu berechnen. Dazu treffen wir folgende Fallunterscheidung:

**Fall A:**  $\tilde{h}_2 = 0$

Wenn  $|\tilde{h}_1| > \frac{1}{2}$  gilt, so ist der einzige Oberflächenzustand durch Gl. (2.36) gegeben

$$z_{1(2)} = -2\tilde{h}_1. \quad (\text{A.4.2})$$

Der Nenner in Gl. (2.31) vereinfacht sich zu

$$\lambda(z) = z^{-1}(z + 2\tilde{h}_1). \quad (\text{A.4.3})$$

**A.1:**  $\tilde{h}_1 < -\frac{1}{2}$ , ein Oberflächenzustand unterhalb des Volumenbandes ( $z_1 > 1$ ,  $t_1 < -1$ )

Unter Beachtung von Gl. (A.4.1) verwenden wir die Darstellungen  $z = -t + \sqrt{t^2 - 1}$  und  $z_1 = -t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1}$ . Das Ergebnis ist:

$$\alpha_1^{(1)} = -2 \frac{\sqrt{t_1^2 - 1}}{t_1 - \sqrt{t_1^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.4})$$

**A.2:**  $\tilde{h}_1 > \frac{1}{2}$ , ein Oberflächenzustand oberhalb des Volumenbandes ( $z_2 < -1$ ,  $t_2 > 1$ )  
In völlig analoger Weise erhalten wir:

$$\alpha_2^{(1)} = -2 \frac{\sqrt{t_2^2 - 1}}{-t_2 - \sqrt{t_2^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.5})$$

**Fall B:**  $\tilde{h}_2 < 0$

Es gibt zwei Lösungen von Gl. (2.31) ( $z_1 > 0 > z_2$ ), folglich kann  $\lambda$  in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\lambda(z) = z^{-2} (z - z_1)(z - z_2).$$

**B.1:**  $|z_{1,2}| > 0$ , zwei Oberflächenzustände, einer oberhalb der andere unterhalb des Volumenbandes

$$\begin{aligned} \alpha_1^{(1)} &= \frac{2\sqrt{t_1^2 - 1}}{t_2 + \sqrt{t_2^2 - 1} - t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1}}, \\ \alpha_2^{(1)} &= \frac{2\sqrt{t_2^2 - 1}}{t_2 + \sqrt{t_2^2 - 1} - t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1}}. \end{aligned} \quad (\text{A.4.6})$$

**B.2:**  $0 < z_1 \leq 1$  und  $z_2 < -1$ , ein Oberflächenzustand oberhalb des Volumenbandes

$$\alpha_2^{(1)} = \frac{2\sqrt{t_2^2 - 1}}{t_2 + \sqrt{t_2^2 - 1} - t_1 - \sqrt{t_1^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.7})$$

**B.3:**  $z_1 > 1$  und  $-1 \leq z_2 < 0$ , ein Oberflächenzustand unterhalb des Volumenbandes

$$\alpha_1^{(1)} = \frac{2\sqrt{t_1^2 - 1}}{t_2 - \sqrt{t_2^2 - 1} - t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.8})$$

**Fall C:**  $1 \geq \tilde{h}_2 > 0$

Es gibt zwei mögliche Lösungen, wenn die Wurzel in Gl. (2.31) positiv ist. Beide besitzen das gleiche Vorzeichen. Die Lösung mit dem größeren Betrag entspricht einem Oberflächenzustand, wenn  $|\tilde{h}_1| > \frac{1}{2} + \tilde{h}_2 - \frac{1}{2}\tilde{h}_2^2$ .

**C.1:**  $z_2 < -1 < z_1 < 0$

$$\alpha_2^{(1)} = \frac{2\sqrt{t_2^2 - 1}}{-t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1} + t_2 + \sqrt{t_2^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.9})$$

**C.2:**  $0 < z_2 < 1 < z_1$

$$\alpha_1^{(1)} = \frac{2\sqrt{t_1^2 - 1}}{-t_1 + \sqrt{t_1^2 - 1} + t_2 + \sqrt{t_2^2 - 1}}. \quad (\text{A.4.10})$$

## A.5 Magnetisches Polaron im analytischen Modell

Details der Rechnung findet man in [75]. Der sf-Hamiltonoperator sei hier nochmals angegeben:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,j,\alpha,\beta} \left( T_{ij}^{\alpha\beta} - \mu \delta_{ij}^{\alpha\beta} \right) c_{i\alpha\sigma}^+ c_{j\beta\sigma} - J \sum_{i,\alpha} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i\alpha}. \quad (\text{A.5.1})$$

Die Lösung für die Greenfunktion des sf-Films ist gegeben durch:

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k},\sigma} = \hbar \mathbf{D}_{\mathbf{k},\sigma}^{-1} \quad (\text{A.5.2})$$

wobei

$$(D_{\mathbf{k},\sigma})^{\alpha\beta} = -T_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + \delta^{\alpha\beta} \left( E + \frac{1}{2} z_{\sigma} J \hbar S - \delta_{\downarrow\sigma} C_{\alpha} \right), \quad (\text{A.5.3})$$

und  $z_{\uparrow} = 1$ ,  $z_{\downarrow} = -1$  der Richtung der Leitungsbandelektronen entspricht und die Richtung der Verschiebung im Spektrum abhängig von der sf-Austauschkonstanten  $J$  bestimmt ist. Der lagenabhängige Term  $C_{\alpha}$  taucht nur im Spin- $\downarrow$ -Spektrum auf.

**Spin- $\uparrow$ -Spektrum** Im Fall des Spin- $\uparrow$ -Elektrons bewirkt die sf-Austauschkopplung  $J$  nur eine starre Verschiebung um den konstanten Energiebetrag  $\Delta E = -\frac{1}{2} J \hbar S$  zu niedrigeren Energien (vergleiche Abschnitt 3.3.1.3). Folglich kann dem in unserem analytischen Modell bereits mit der Ersetzung von  $\alpha, \alpha'$  durch  $\alpha + \Delta E, \alpha' + \Delta E$  Rechnung getragen werden.

**Spin- $\downarrow$ -Spektrum** Der Term

$$C_{\alpha} = \frac{\frac{1}{2} J^2 \hbar^2 S B_{\alpha}}{1 - \frac{1}{2} J \hbar B_{\alpha}} \quad (\text{A.5.4})$$

mit der Abkürzung

$$B_{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (D_{\mathbf{k}\uparrow})^{\alpha\alpha} \quad (\text{A.5.5})$$

ergibt sich aus der Möglichkeit für ein Spin- $\downarrow$ -Elektron, seinen Spin mit dem f-Spinsystem auszutauschen. Um das Verhalten der Oberflächenzustände in einem sf-Film qualitativ richtig zu beschreiben, ist es ausreichend, die Spinaustausch-Korrelationen  $C_\alpha(E)$  als lagenunabhängig anzunehmen. Diese Näherung ist insbesondere für kleine  $J$  vernünftig. Die lagenabhängige Spin- $\uparrow$ -Elektronen-Greenfunktion geht in  $B_\alpha(E)$  nur über die zweidimensionale Brillouinzone gemittelt ein, was ebenfalls die Lagenabhängigkeit etwas reduziert. Mit dieser Näherung eliminieren wir Details, die in den oberflächennächsten Lagen auftreten. Insbesondere sind die Effekte der Bandverschmälerung für  $\varepsilon_\parallel < 1$  bzw. Bandverbreiterung für  $\varepsilon_\parallel > 1$  bei  $\varepsilon_\perp \equiv 1$  im Vergleich zum Volumen, die exponentiell ins Volumen abfallen nicht enthalten. Wir verwenden hier  $C_\alpha = C_\infty$ . Mit Gleichung (5.52) in [138] erhalten wir schließlich:

$$B_\infty(E) = \frac{1}{2\pi^2|T|} \int_0^\pi d\phi \, t \, \mathbb{K}(t), \quad (\text{A.5.6})$$

wobei  $t = 4|T|/(E - \Delta E - 2|T|\cos\phi)$  und  $\mathbb{K}$  das *vollständige elliptische Integral 1. Art* ist.

Es wäre auch möglich, um in einem ersten Schritt die Lagenabhängigkeit des Streuspektrums zu berücksichtigen, das Modell auf  $C_1 \neq C_{\alpha>1} = C_\infty$  zu erweitern. Dafür sind keine Änderungen in unserem Modell der halbusendlichen Kette nötig.

# Anhang B

## Zur Vielteilchentheorie

### B.1 Nützliche (Kommutator-)Relationen

#### Allgemein

$$[A, BC]_- = [A, B]_- C + B[A, C]_- \quad (\text{B.1.1})$$

$$= [A, B]_+ C - B[A, C]_+, \quad (\text{B.1.2})$$

$$[AB, C]_- = A[B, C]_- + [A, C]_- B \quad (\text{B.1.3})$$

$$= A[B, C]_+ - [A, C]_+ B. \quad (\text{B.1.4})$$

#### Fermionen

$$[a_i, a_j^+]_+ = \delta_{ij}, \quad (\text{B.1.5})$$

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^+, a_j^+]_+ = 0, \quad (\text{B.1.6})$$

$$(a_i)^2 = (a_i^+)^2 = 0, \quad (\text{B.1.7})$$

$$(n_i)^2 = n_i, \quad (\text{B.1.8})$$

$$a_i n_i = a_i, \quad (\text{B.1.9})$$

$$n_i a_i = 0, \quad (\text{B.1.10})$$

$$a_i^+ n_i = 0, \quad (\text{B.1.11})$$

$$n_i a_i^+ = a_i^+, \quad (\text{B.1.12})$$

$$[n_i, a_j^+]_- = \delta_{ij} a_i^+, \quad (\text{B.1.13})$$

$$[n_i, a_j]_- = -\delta_{ij} a_i. \quad (\text{B.1.14})$$

## Spins

$$[S_i^x, S_j^y]_- = i\hbar\delta_{ij}S_i^z, \quad (\text{B.1.15})$$

$$[S_i^z, S_j^\pm]_- = \pm\hbar\delta_{ij}S_i^\pm, \quad (\text{B.1.16})$$

$$[S_i^+, S_j^-]_- = 2\hbar\delta_{ij}S_i^z, \quad (\text{B.1.17})$$

$$S_i^{-\sigma}S_i^\sigma = S(S+1) - z_\sigma S_i^z - (S_i^z)^2. \quad (\text{B.1.18})$$

## B.2 Spektrale Momente

In diesem Anhang werden die ersten beiden spektralen Momente der fünf Greenfunktionen in Gl. (4.31) berechnet. Diese Rechnung ist für das Volumenmaterial in [85] durchgeführt worden und wurde in [139] auf Filmgeometrien verallgemeinert.

Die spektralen Momente einer Green-Funktion  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$  sind gegeben durch:

$$M_{AB}^{(0)} = \langle [A, B]_+ \rangle, \quad (\text{B.2.1})$$

$$M_{AB}^{(1)} = \langle [[A, H_{\text{sf}}]_-, B]_+ \rangle. \quad (\text{B.2.2})$$

Im Fall eines leeren Leitungsbandes  $n = 0$  gilt:

$$\langle n = 0 | c_{i\alpha\sigma}^+ = 0, \quad (\text{B.2.3})$$

$$c_{i\alpha\sigma} | n = 0 \rangle = 0. \quad (\text{B.2.4})$$

- $G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}$

$$M^{(0)} = \langle [c_{i\alpha\sigma}, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \rangle = \delta_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (\text{B.2.5})$$

$$\begin{aligned} M^{(1)} &= \langle [[c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_-, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \rangle \\ &= \langle \left[ \left\{ \sum_{l\delta} T_{il}^{\alpha\delta} c_{l\delta\sigma} - \frac{J}{2} (z_\sigma S_{i\alpha\sigma}^z c_{i\alpha\sigma} + S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha-\sigma}) \right\}, c_{j\beta\sigma}^+ \right]_+ \rangle \\ &= T_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} z_\sigma J \langle S_\alpha^z \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.6})$$

- $F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$

$$M^{(0)} = \langle [S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha-\sigma}, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \rangle = 0, \quad (\text{B.2.7})$$

$$\begin{aligned} M^{(1)} &= \langle [[S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha-\sigma}, H_{\text{sf}}]_-, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \rangle \\ &= \langle \left[ \left\{ S_{i\alpha}^{-\sigma} \sum_{l\delta} T_{il}^{\alpha\delta} c_{l\delta-\sigma} - \frac{J}{2} (-z_\sigma S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z c_{i\alpha-\sigma} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + z_\sigma \hbar S_{i\alpha}^{-\sigma} (n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow}) c_{i\alpha-\sigma} + S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^\sigma c_{i\alpha\sigma} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2z_\sigma \hbar S_{i\alpha}^z c_{i\alpha-\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} c_{i\alpha-\sigma} \right\}, c_{j\beta\sigma}^+ \right]_+ \rangle \\ &= -\frac{J}{2} \langle S_\alpha^{-\sigma} S_\alpha^\sigma \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.8})$$

•  $\Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$

$$M^{(0)} = \left\langle [S_{i\alpha}^z c_{i\alpha\sigma}, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle = \langle S_{\alpha}^z \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (\text{B.2.9})$$

$$\begin{aligned} M^{(1)} &= \left\langle [[S_{i\alpha}^z c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_-, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle \\ &= \left\langle \left[ \left\{ S_{i\alpha}^z \sum_{l\delta} T_{il}^{\alpha\delta} c_{l\delta\sigma} - \frac{J}{2} (z_{\sigma} (S_{i\alpha}^z)^2 c_{i\alpha\sigma} \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hbar [S_{i\alpha}^+ c_{i\alpha\downarrow}^+ c_{i\alpha\uparrow} - S_{i\alpha}^- c_{i\alpha\uparrow}^+ c_{i\alpha\downarrow}] c_{i\alpha\sigma} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + S_{i\alpha}^z S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha-\sigma} \right\}, c_{j\beta\sigma}^+ \right]_+ \right\rangle \\ &= \langle S_{\alpha}^z \rangle T_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} z_{\sigma} J \langle S_{\alpha}^z \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.10})$$

•  $\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$

$$M^{(0)} = \left\langle [S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z c_{i\alpha-\sigma}, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle = 0, \quad (\text{B.2.11})$$

$$\begin{aligned} M^{(1)} &= \left\langle [[S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z c_{i\alpha-\sigma}, H_{\text{sf}}]_-, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle \\ &= \left\langle \left[ \left\{ S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z \sum_{l\delta} T_{il}^{\alpha\delta} c_{l\delta-\sigma} \right. \right. \right. \\ &\quad - \frac{J}{2} (S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha\sigma} - z_{\sigma} S_{i\alpha}^{-\sigma} (S_{i\alpha}^z)^2 c_{i\alpha-\sigma} \\ &\quad + z_{\sigma} \hbar S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z (n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow}) c_{i\alpha-\sigma} \\ &\quad + \hbar S_{i\alpha}^{-\sigma} [S_{i\alpha}^+ c_{i\alpha\downarrow}^+ c_{i\alpha\uparrow} - S_{i\alpha}^- c_{i\alpha\uparrow}^+ c_{i\alpha\downarrow}] c_{i\alpha-\sigma} \\ &\quad \left. \left. - 2z_{\sigma} \hbar (S_{i\alpha}^z)^2 c_{i\alpha-\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} c_{i\alpha-\sigma} \right\}, c_{j\beta\sigma}^+ \right]_+ \right\rangle \\ &= -\frac{J}{2} \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z S_{\alpha}^{\sigma} \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.12})$$

•  $\ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}$

$$M^{(0)} = \left\langle [S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha\sigma}, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle = \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (\text{B.2.13})$$

$$\begin{aligned} M^{(1)} &= \left\langle [[S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha\sigma}, H_{\text{sf}}]_-, c_{j\beta\sigma}^+]_+ \right\rangle \\ &= \left\langle \left[ \left\{ S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} \sum_{l\delta} T_{il}^{\alpha\delta} c_{l\delta\sigma} - \frac{J}{2} (z_{\sigma} S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha\sigma} \right. \right. \right. \\ &\quad + S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} S_{i\alpha}^{-\sigma} c_{i\alpha\sigma} + 2z_{\sigma} \hbar S_{i\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^z c_{i\alpha\sigma}^+ c_{i\alpha-\sigma} c_{i\alpha\sigma} \\ &\quad \left. \left. - 2z_{\sigma} \hbar S_{i\alpha}^z S_{i\alpha}^{\sigma} c_{i\alpha-\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} c_{i\alpha\sigma} \right\}, c_{j\beta\sigma}^+ \right]_+ \right\rangle \\ &= \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} \rangle T_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} z_{\sigma} J \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{i\alpha}^{\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle \delta_{ij}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B.2.14})$$

Die berechneten spektralen Momente (B.2.5) - (B.2.14) werden nun in Gl. (4.31)

$$\begin{aligned}\dot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) &= \kappa_{\alpha\sigma}^{(1)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) + \lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} F_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E), \\ \ddot{F}_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E) &= \kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(E) + \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha\beta}(E)\end{aligned}$$

eingesetzt und ein Koeffizientenvergleich durchgeführt. Die folgenden Koeffizienten  $\kappa_{\alpha\sigma}^{(1,2)}$  und  $\lambda_{\alpha\sigma}^{(1,2)}$  können nun abgelesen werden:

$$\kappa_{\alpha\sigma}^{(1)} = 0, \quad (\text{B.2.15a})$$

$$\kappa_{\alpha\sigma}^{(2)} = \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle - \lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} \langle S_{\alpha}^z \rangle, \quad (\text{B.2.15b})$$

$$\lambda_{\alpha\sigma}^{(1)} = \frac{\langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} S_{\alpha}^z \rangle + z_{\sigma} \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle}{\langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle}, \quad (\text{B.2.15c})$$

$$\lambda_{\alpha\sigma}^{(2)} = \frac{\langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} S_{\alpha}^z \rangle - \langle S_{\alpha}^z \rangle \langle S_{\alpha}^{-\sigma} S_{\alpha}^{\sigma} \rangle}{\langle (S_{\alpha}^z)^2 \rangle - \langle S_{\alpha}^z \rangle^2}. \quad (\text{B.2.15d})$$

### B.3 Beispiele für CTRL-Files für das TB-LMTO-ASA Programm



```

HEADER      EuS, cubic face-centred
VERS        TB+U: v47
IO          VERBOS=40  HELP=f WKP=f IACTIV=f ERRTOL=2 OUTPUT=LM ERR=*
SYMGRP      NGEN=3  GENGRP=I  R4X R3D
            SPCGRP=Fm-3m  USESYM=f
STRUC       ALAT=11.278
            PLAT=0.0 0.5 0.5
            0.5 0.0 0.5
            0.5 0.5 0.0 FIXLAT=t
DIM          NBAS=2 NCLASS=2 NL=4 LDIM=9 IDIM=16 NSYMOP=48 NKP=11921
OPTIONS      NSPIN=2  REL=t CCOR=t NONLOC=f NRXC=1 NRMIX=2 CORDRD=f
            NITATOM=30 CHARGE=f FATBAND=f AFM=f SEWALD=f FS=f
            CARTESIAN=t WRIBAS=f Q=---- COHP=f RMES=f GAMMA=f
CLASS        ATOM=S    Z=16  R=2.9775262 LMX=2  CONF=4 3 3 4  IDXDN=2 1 2
            ATOM=Eu    Z=63  R=3.5637138 LMX=3  CONF=6 6 5 5  IDXDN=1 2 1 2
SITE         ATOM=S    POS=0.5 0.5 0.5
            ATOM=Eu    POS=0.0 0.0 0.0
SCALE        SCLWSR=t OMMAX1=.16 .18 .20 OMMAX2=.40 .45 .50
STR          KAPPA2=0 RMAXS=3.2 NDIMIN=350 NOCALC=f IALPHA=0
            DOWATS=f DELTR=.1 LMAXW=8
            ATOM=S    SIGMA=.7 .7 .7
            ATOM=Eu   SIGMA=.7 .7 .7
START        NIT=30 BROY=t WC=-1 NMIX=1 BETA=.5

CHARGE       LMTODAT=t ELF=f ADDCOR=f SPINDENS=f CHARWIN=f EMIN=-2 EMAX=2
PLOT         ORIGIN=0 0 0
            R1=1 0 0 NDELR1=12
            R2=0 1 0 NDELR2=12
            R3=0 0 1 NDELR3=12
            FORMAT=1
BZ           NKABC=80 80 80 TETRA=t METAL=t TOL=.0000001
            N=0 W=.005 RANGE=5 NPTS=1001
....

HARTREE      BEGATOM=t LT1=2 LT2=2 LT3=2
DOS          NOPTS=801 EMIN=-.6 EMAX=.7
SYML         NQ= 71
            Q1=0.50 1.00 0.00 LAB1=W
            Q2=0.50 0.50 0.50 LAB2=L
            NQ= 87
            Q1=0.50 0.50 0.50 LAB1=L
            Q2=0.00 0.00 0.00 LAB2=G
            NQ=100
            Q1=0.00 0.00 0.00 LAB1=G
            Q2=0.00 1.00 0.00 LAB2=X
            NQ= 50
            Q1=0.00 1.00 0.00 LAB1=X
            Q2=0.50 1.00 0.00 LAB2=W
            NQ= 35
            Q1=0.50 1.00 0.00 LAB1=W
            Q2=0.75 0.75 0.00 LAB2=K
            NQ=106
            Q1=0.75 0.75 0.00 LAB1=K
            Q2=0.00 0.00 0.00 LAB2=G

```

Abbildung B.1: Ausschnitt aus einem CTRL-File zur Berechnung der Bandstruktur von EuS als Volumenmaterial, die orange hinterlegten Symmetrielinien entsprechen den rot markierten in Abbildung 5.5.

## B.4 Abbildungen im Detail

### B.4.1 20-Lagenfilm EuS: Dichteplot (Abbildung 5.26) und Spektral- dichte, QDOS (Abbildung 5.28)

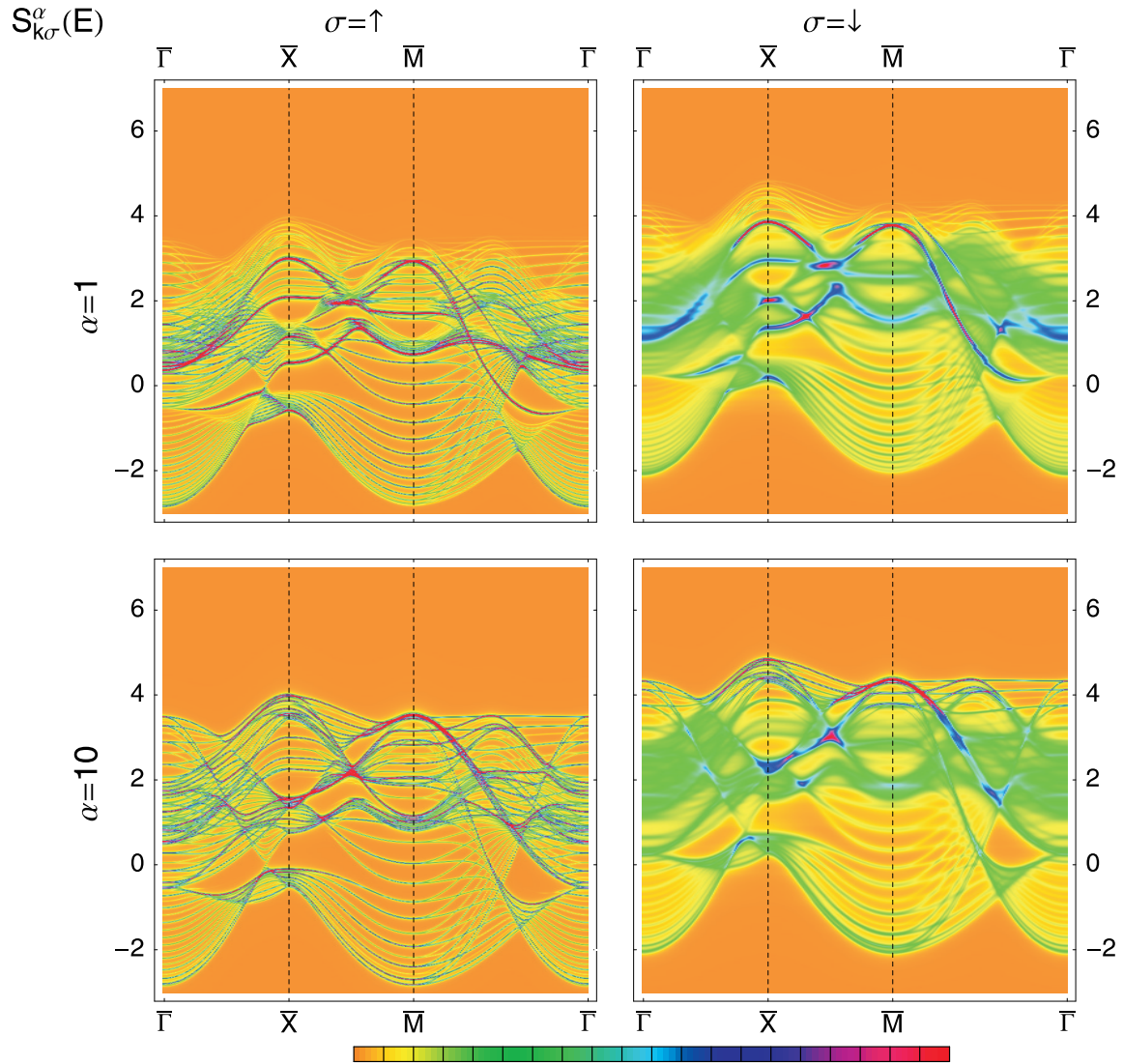
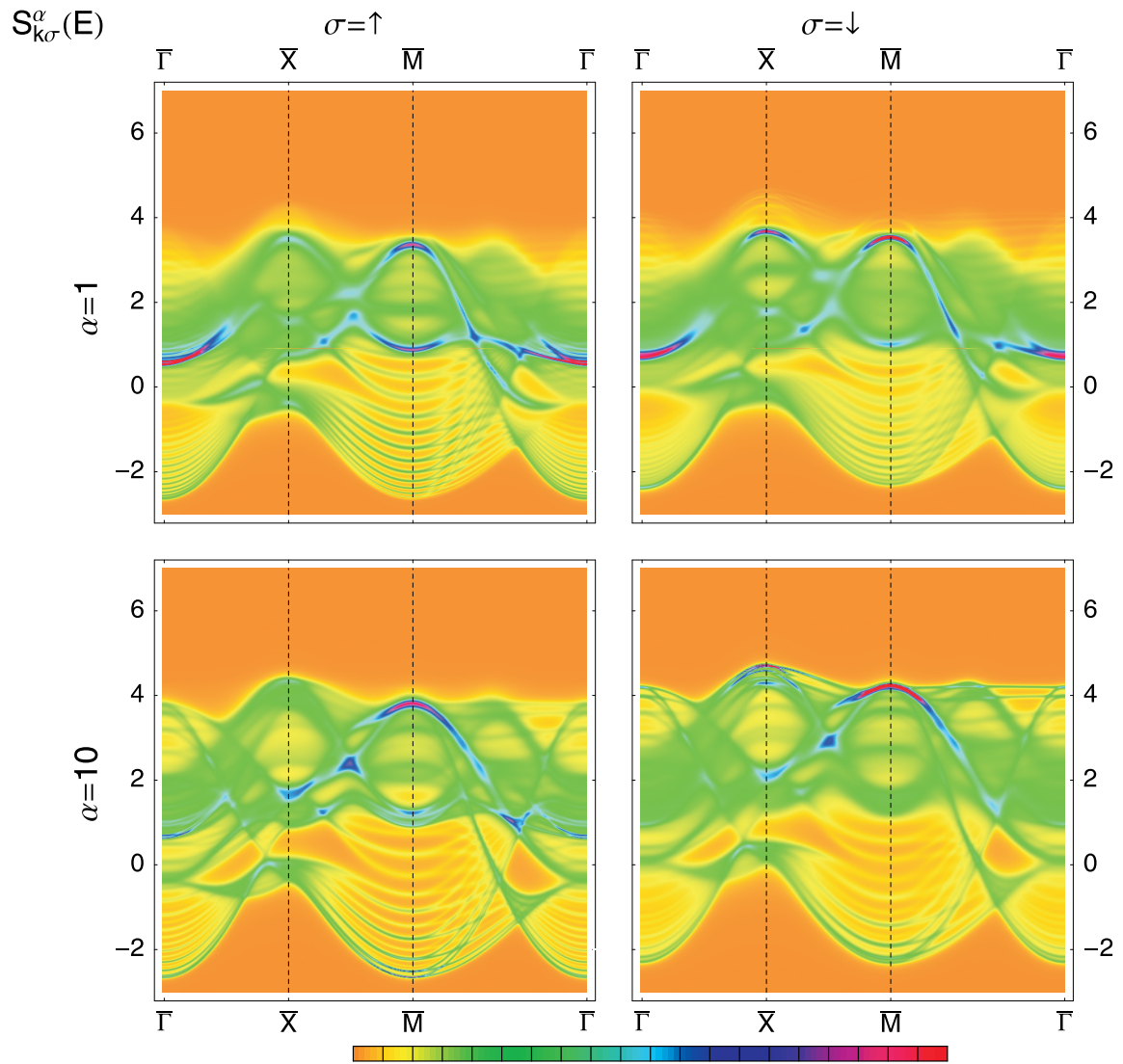


Abbildung B.2: Größere Darstellung von  $T = 0$  in Abbildung 5.26.

Abbildung B.3: Größere Darstellung von  $T = 0.88T_C$  in Abbildung 5.26.

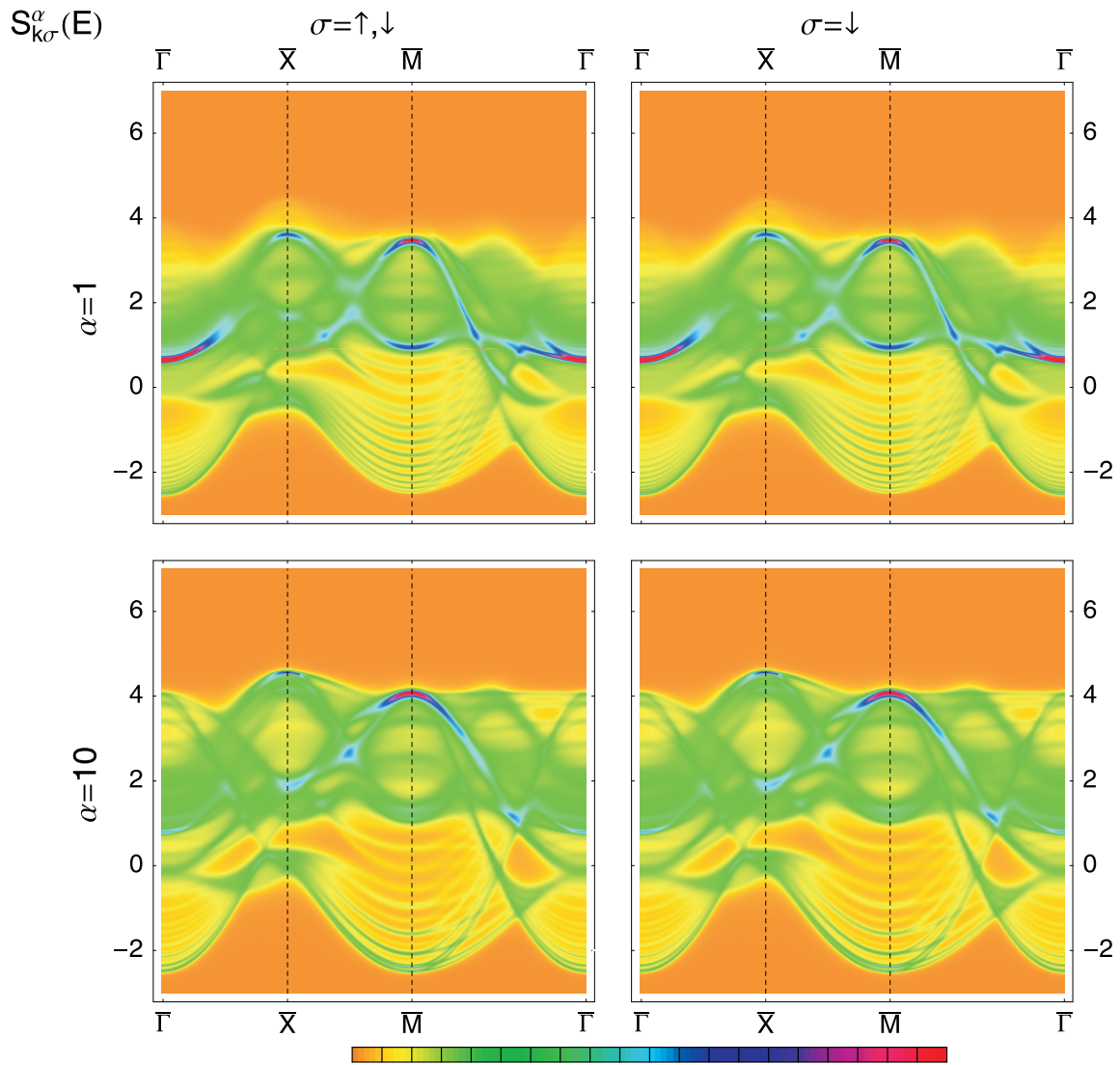
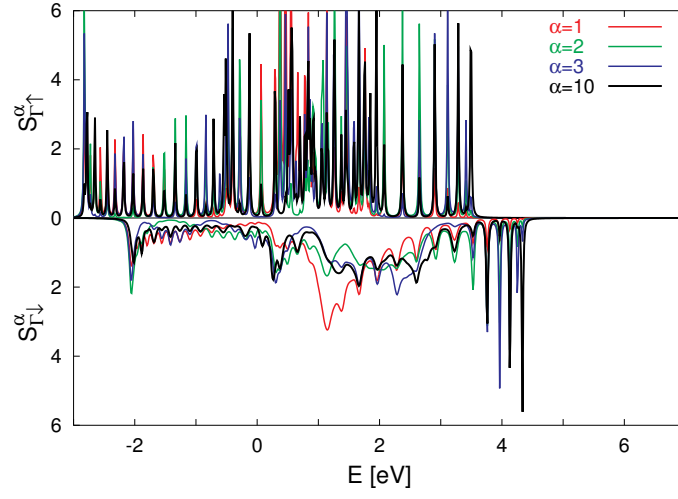


Abbildung B.4: Größere Darstellung von  $T = T_C$  in Abbildung 5.26, beide Spinrichtungen liefern ein identisches Resultat.

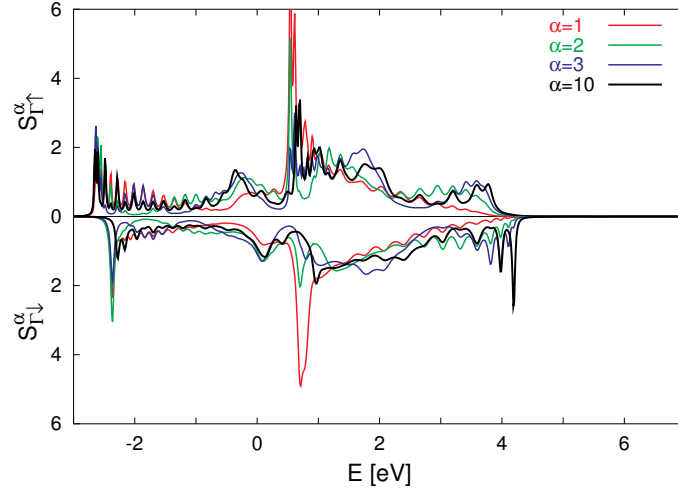
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.88T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 16.28 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

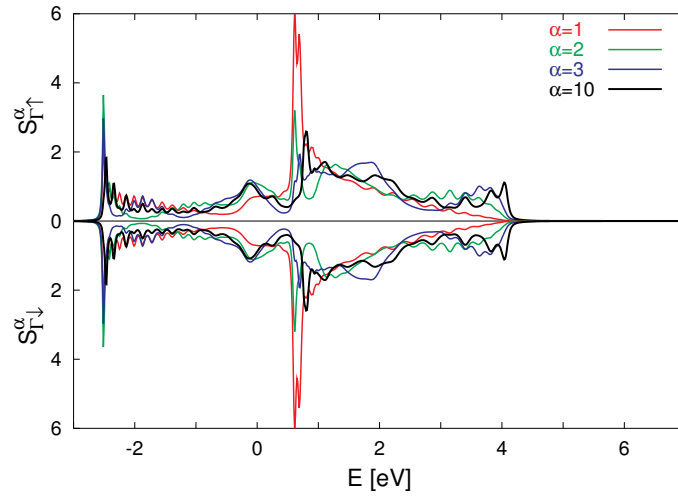
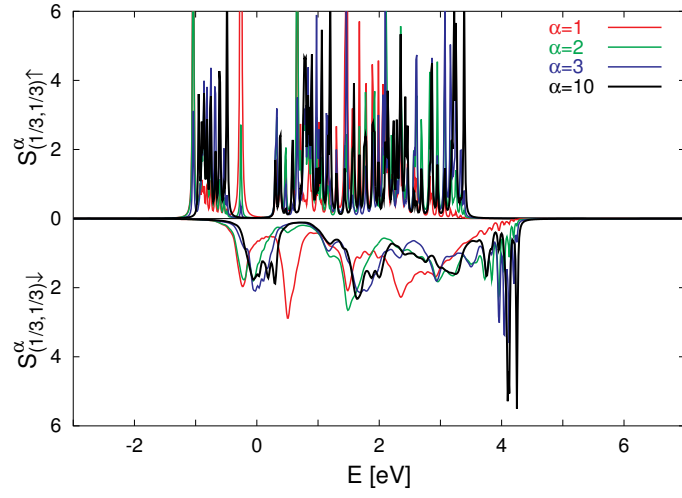


Abbildung B.5: Vergrößerte Darstellung der ersten Spalte  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$  von Abbildung 5.28.

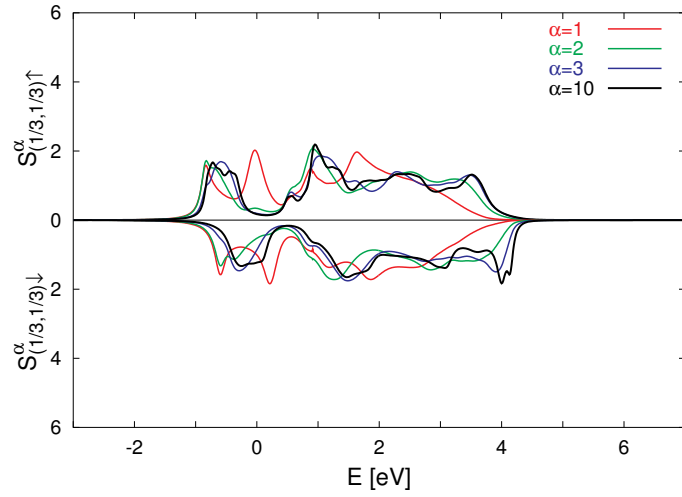
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.88T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.55$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 16.28 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

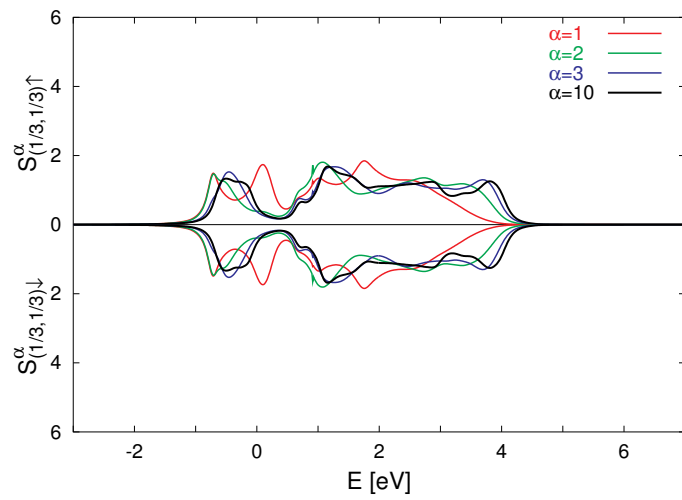
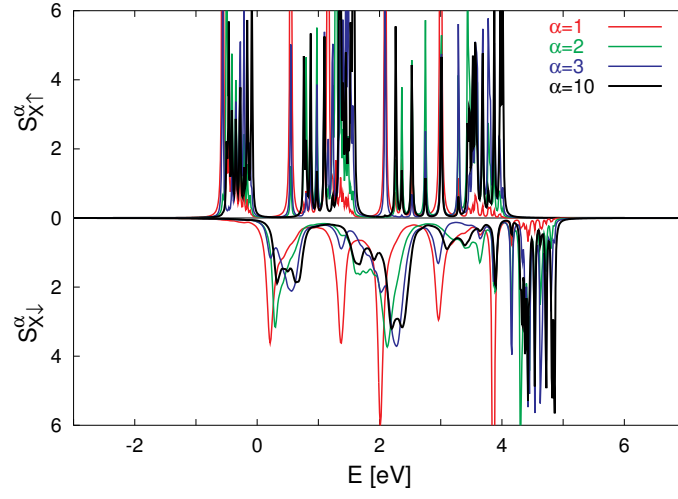


Abbildung B.6: Vergrößerte Darstellung der zweiten Spalte  $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$  von Abbildung 5.28.

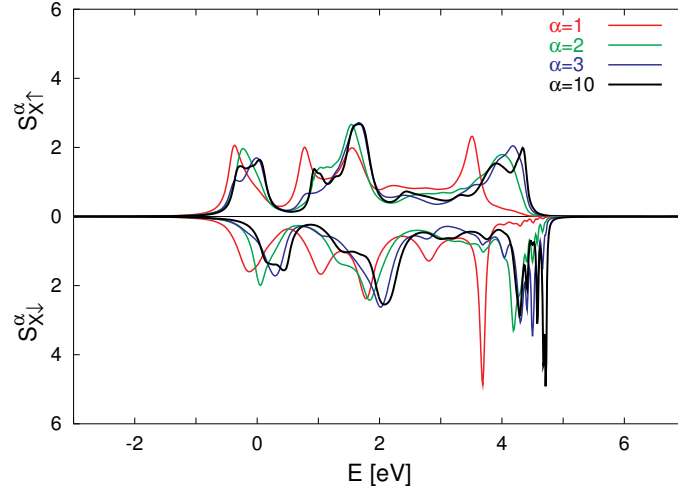
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.88T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 16.28 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

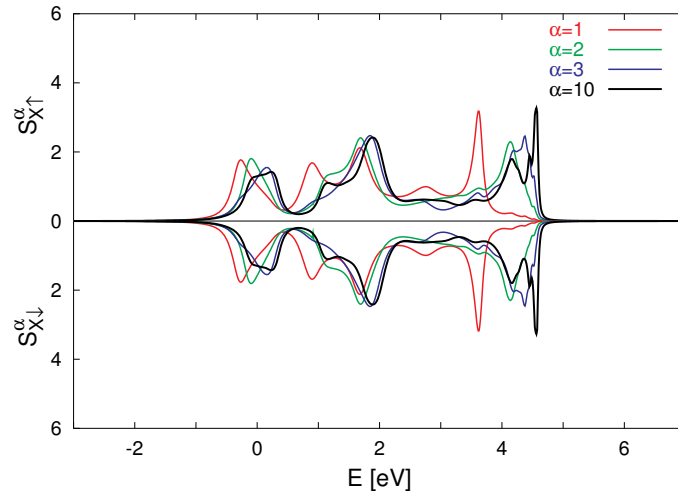
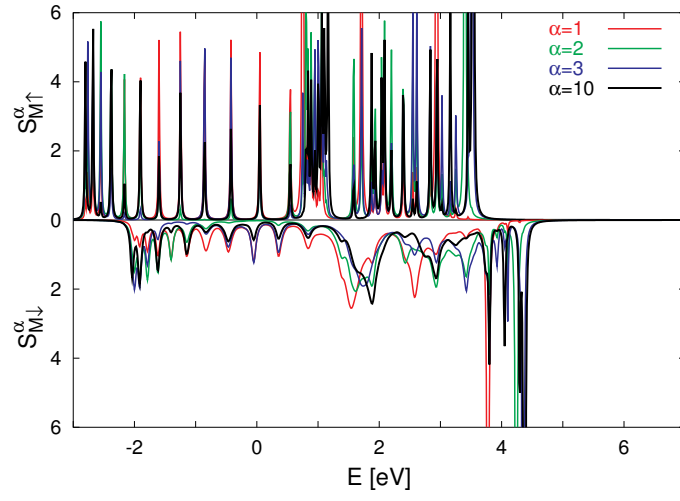


Abbildung B.7: Vergrößerte Darstellung der dritten Spalte  $\mathbf{k} = \bar{\mathbf{X}}$  von Abbildung 5.28.

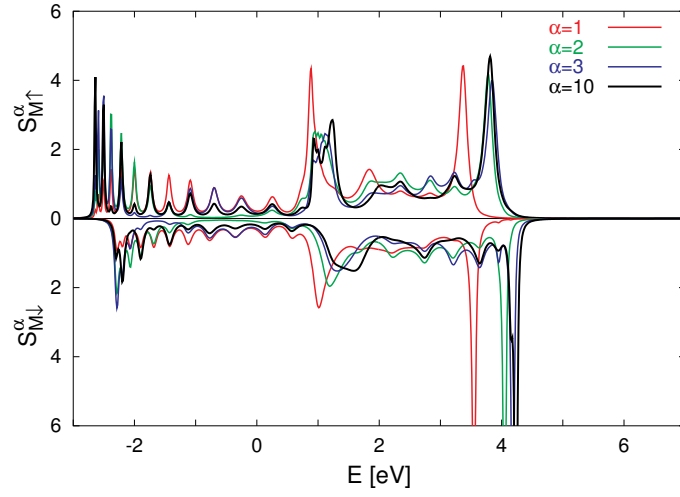
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.88T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 16.28 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

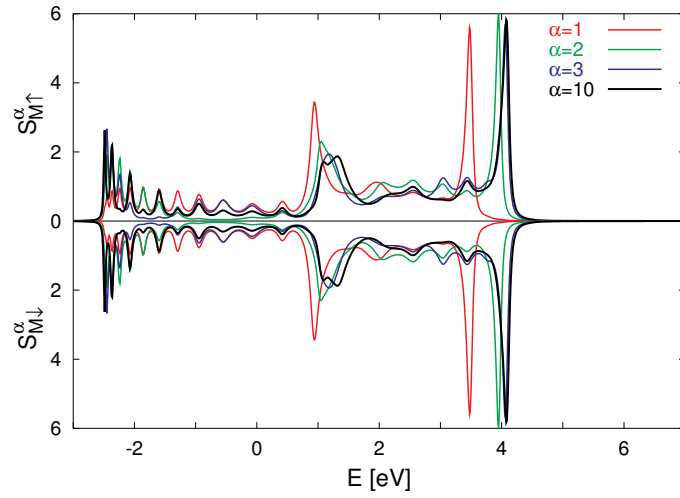
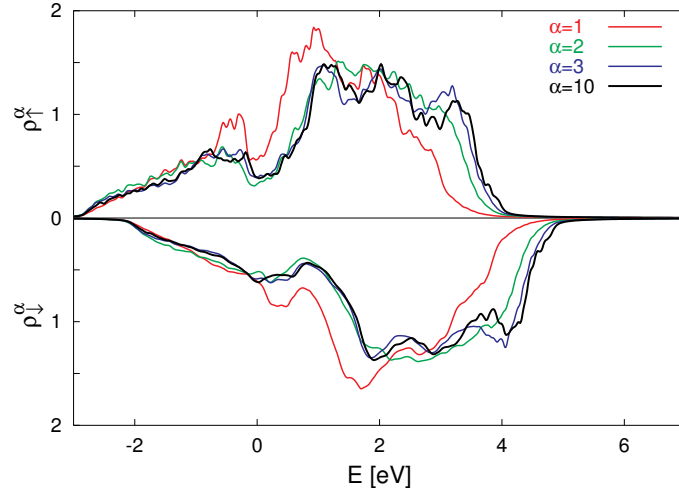


Abbildung B.8: Vergrößerte Darstellung der vierten Spalte  $\mathbf{k} = \overline{\mathbf{M}}$  von Abbildung 5.28.



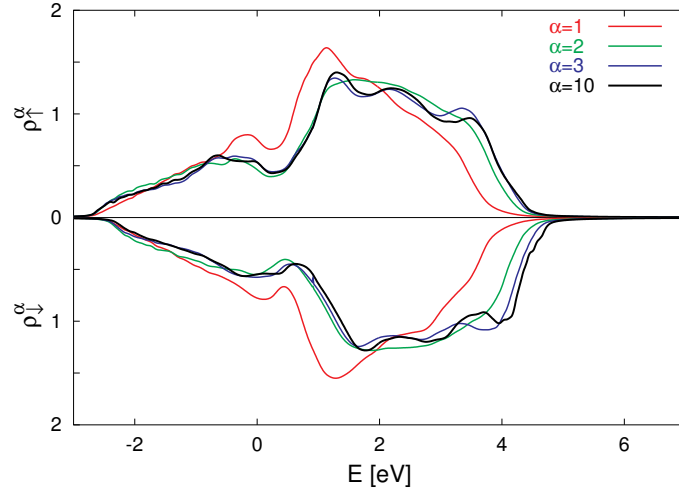
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.88T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 16.28 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

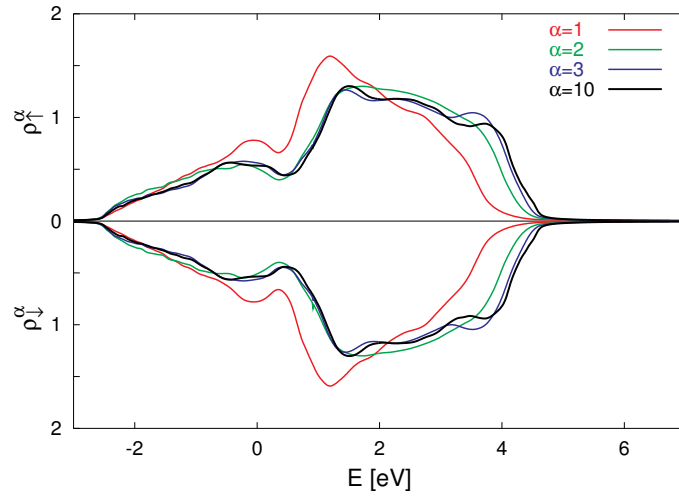


Abbildung B.9: Vergrößerte Darstellung der LQDOS-Spalte von Abbildung 5.28.

### B.4.2 20-Lagenfilm EuO: Dichteplot (Abbildung 5.27) und Spektraldichte, QDOS (Abbildung 5.29)

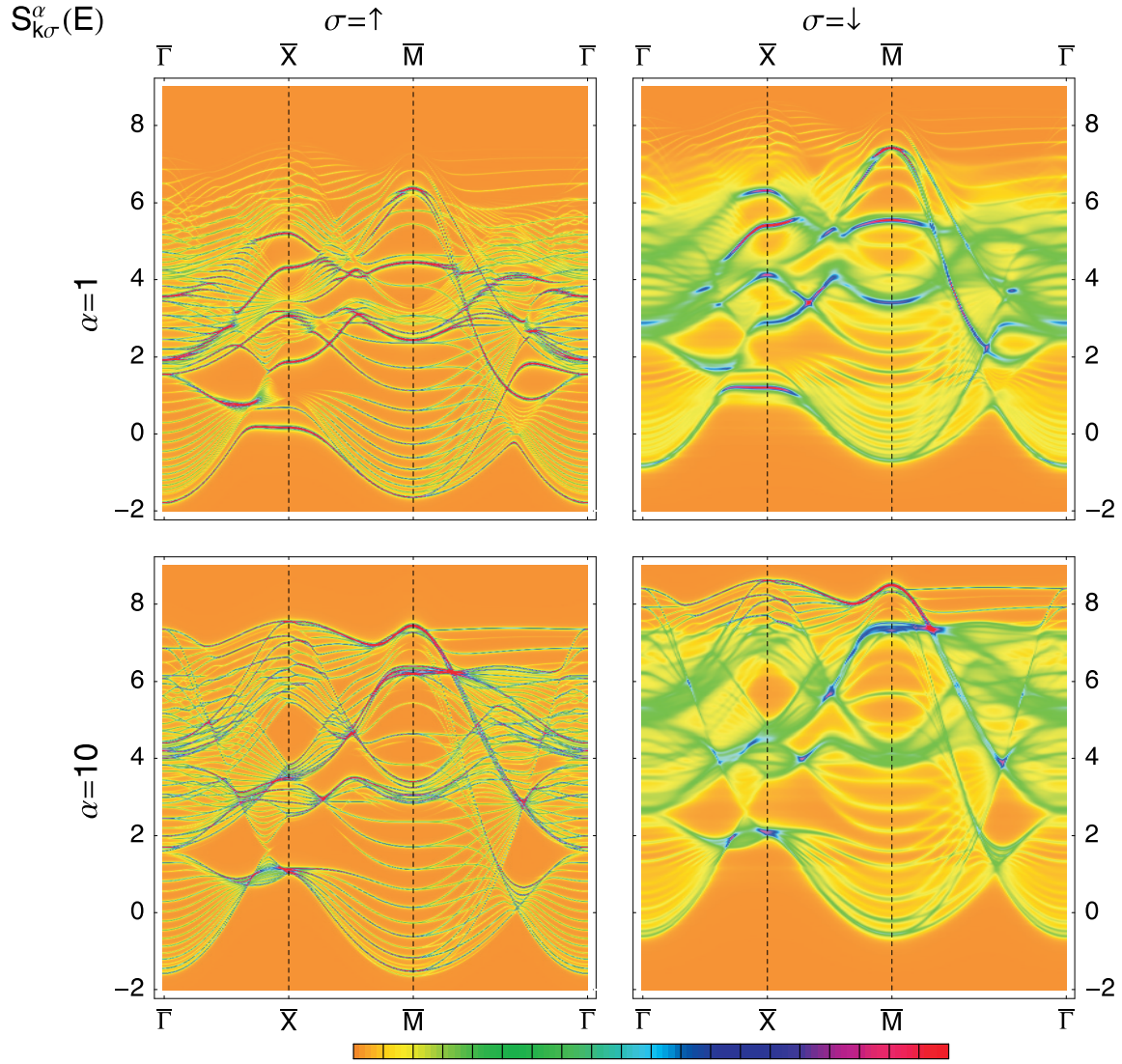
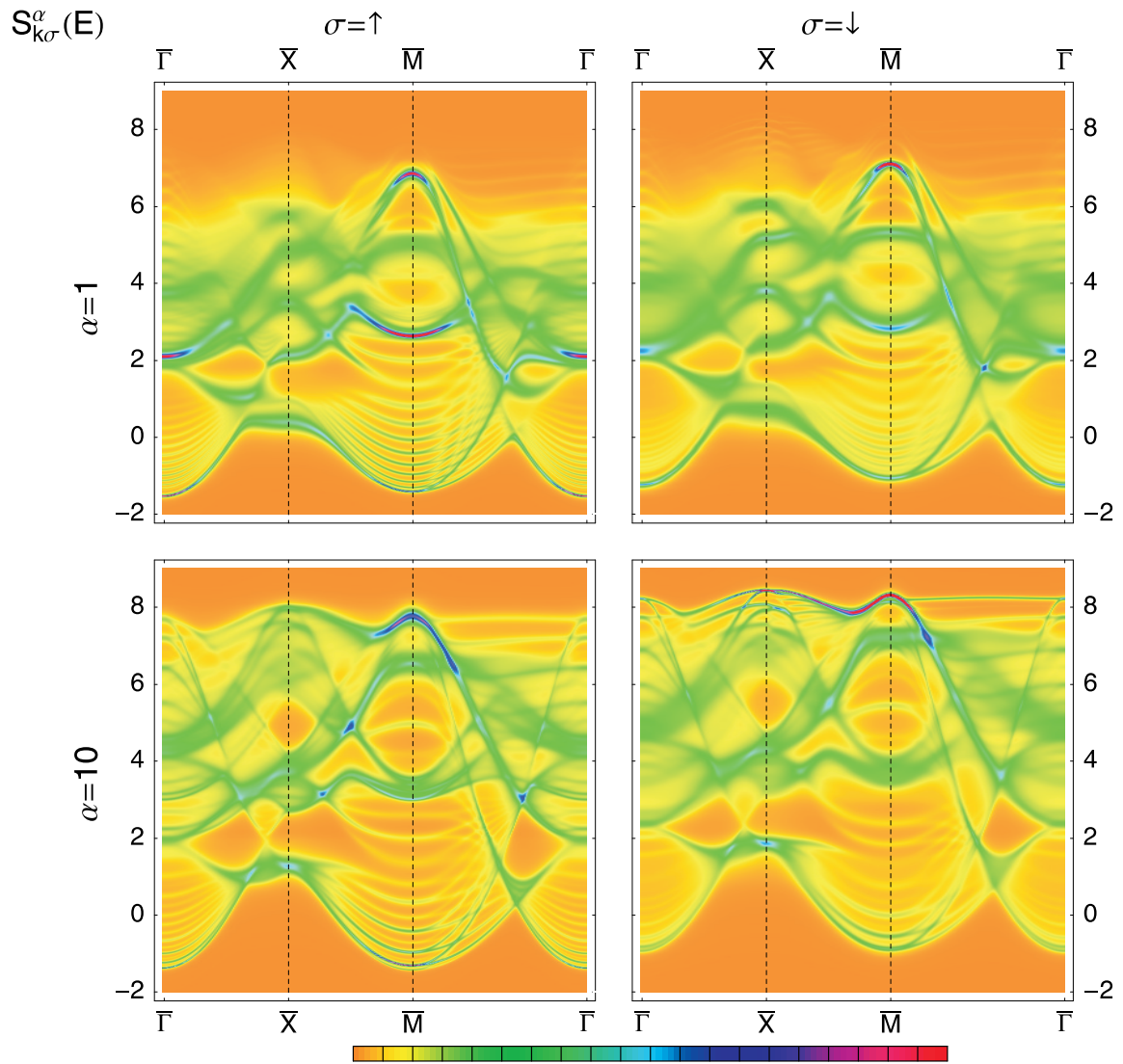


Abbildung B.10: Größere Darstellung von  $T = 0$  in Abbildung 5.27.

Abbildung B.11: Größere Darstellung von  $T = 0.89T_C$  in Abbildung 5.27.

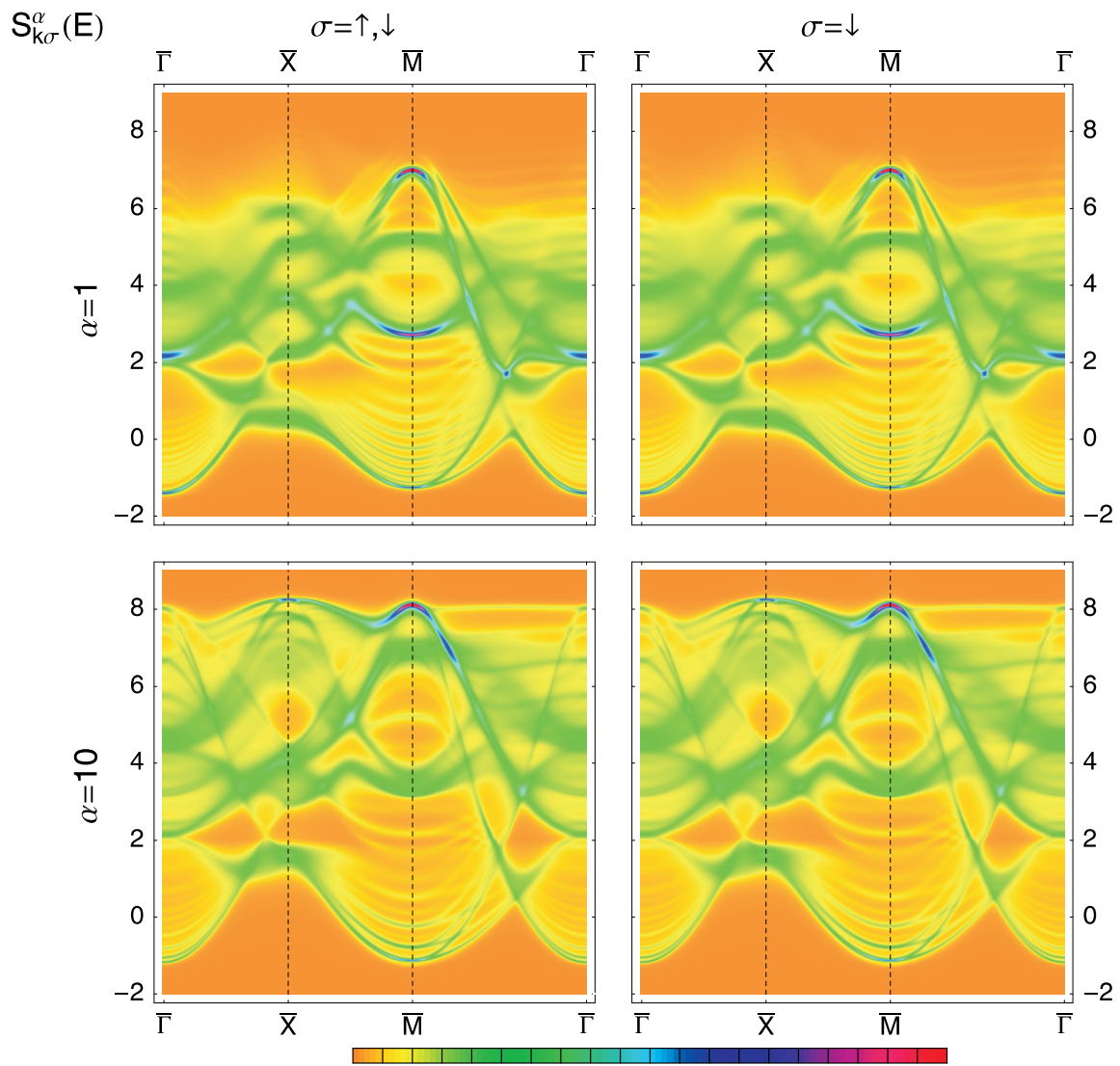
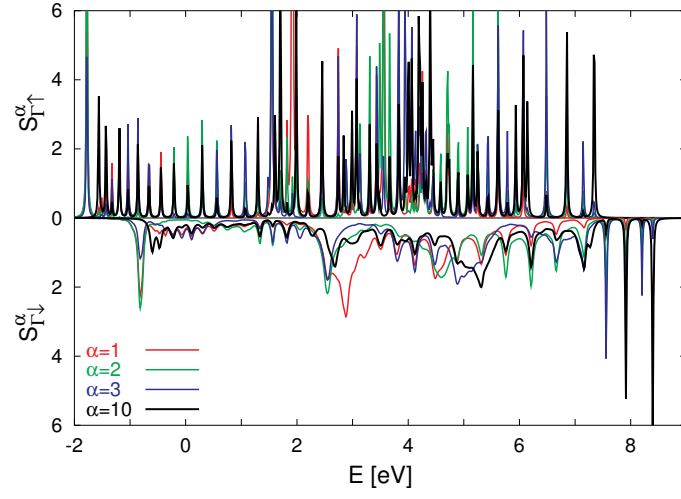


Abbildung B.12: Größere Darstellung von  $T = T_C$  in Abbildung 5.27, beide Spinrichtungen liefern identisches Resultat.

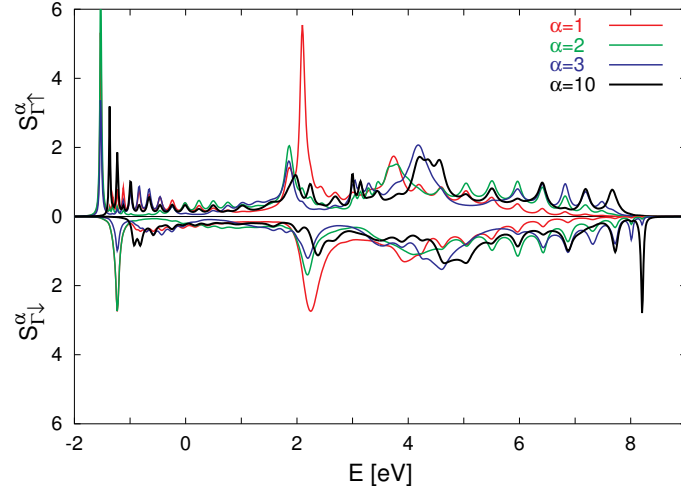
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.89T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 66.2 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

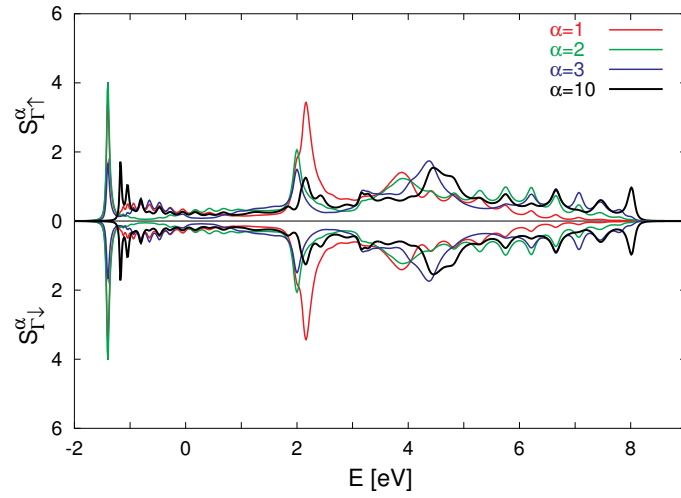
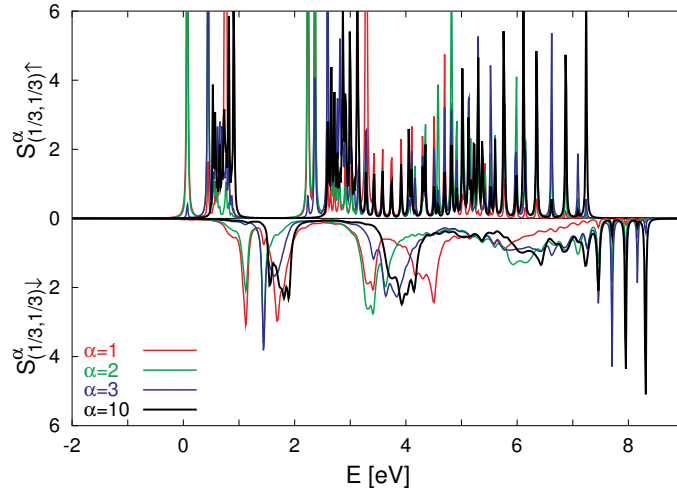


Abbildung B.13: Vergrößerte Darstellung der ersten Spalte  $\mathbf{k} = \bar{\Gamma}$  von Abbildung 5.29.

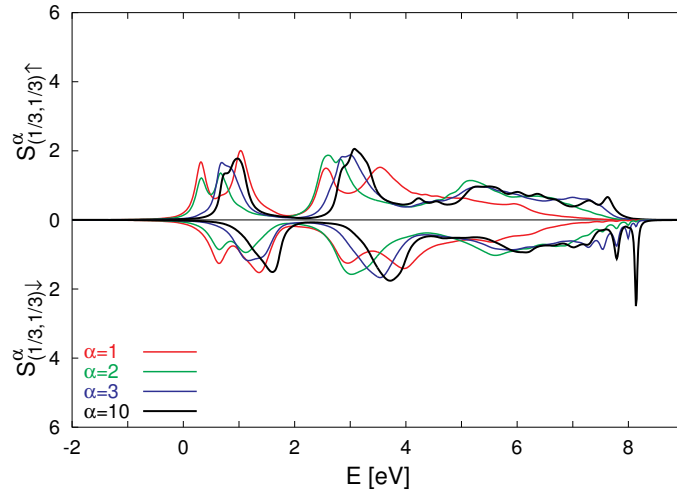
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.89T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 66.2 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

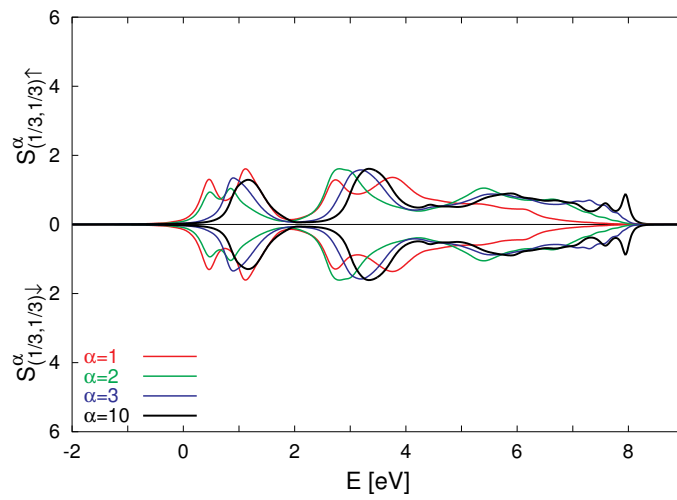
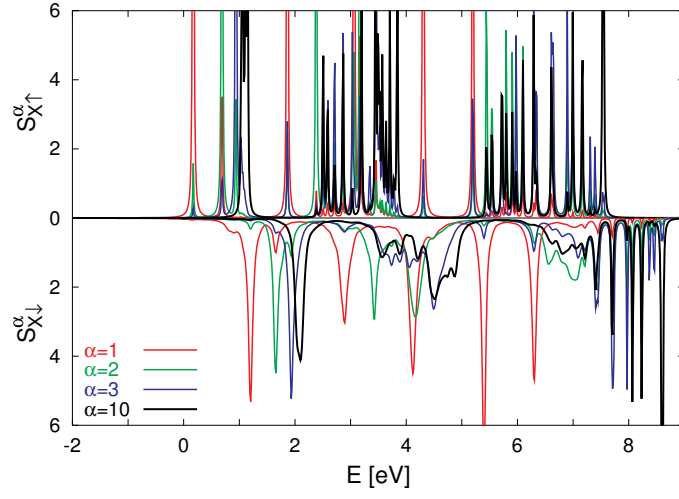


Abbildung B.14: Vergrößerte Darstellung der zweiten Spalte  $\mathbf{k} = \frac{2}{3}(\bar{X} - \bar{\Gamma})$  von Abbildung 5.29.

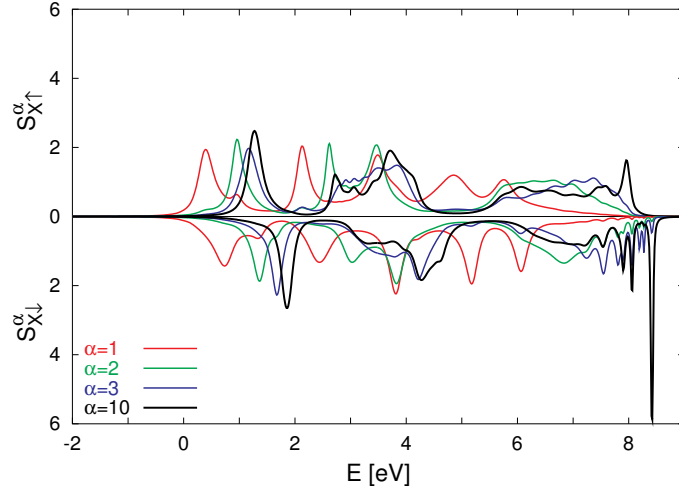
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.89T_C,$$

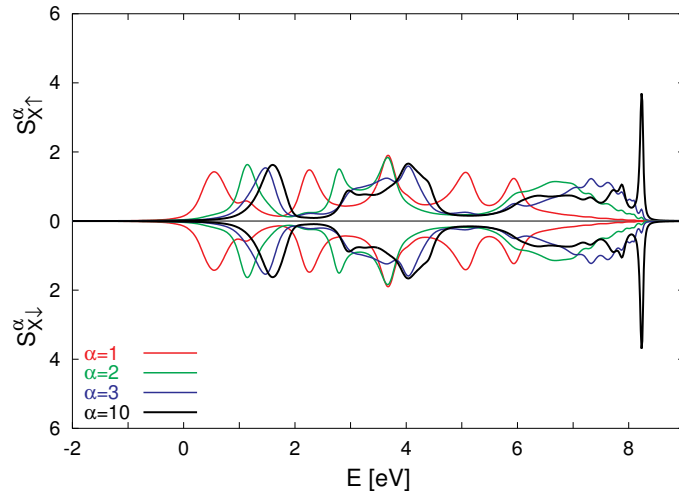
$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

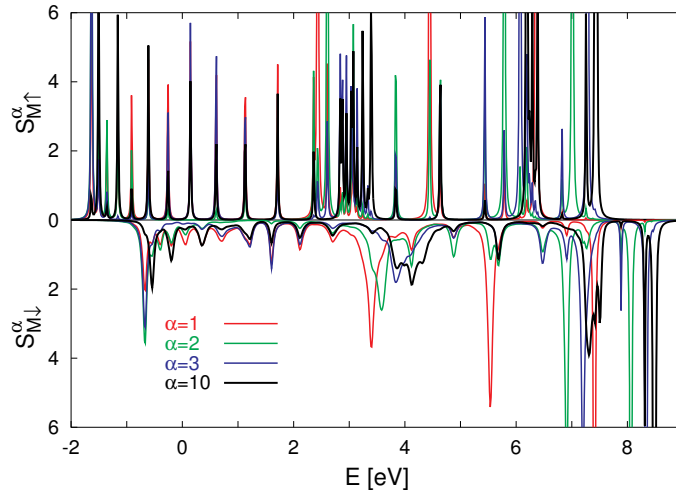
$$T_C = 66.2 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

Abbildung B.15: Vergrößerte Darstellung der dritten Spalte  $\mathbf{k} = \bar{X}$  von Abbildung 5.29.

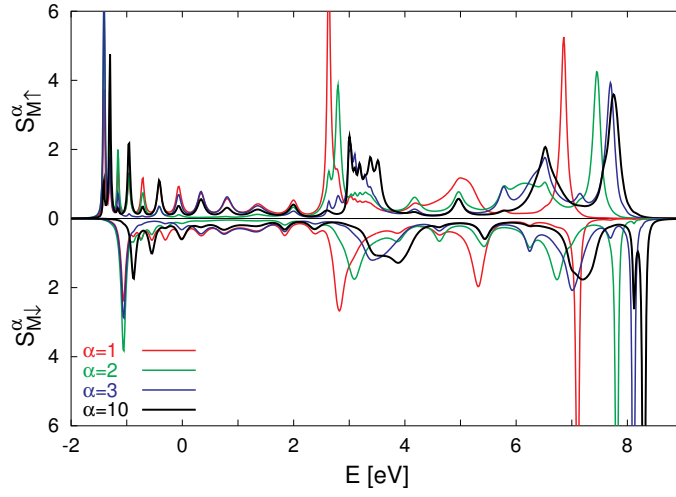
$$T = 0,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$



$$T = 0.89T_C,$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0.5S$$



$$T = T_C,$$

$$T_C = 66.2 \text{ K},$$

$$\langle S_{10}^z \rangle = 0$$

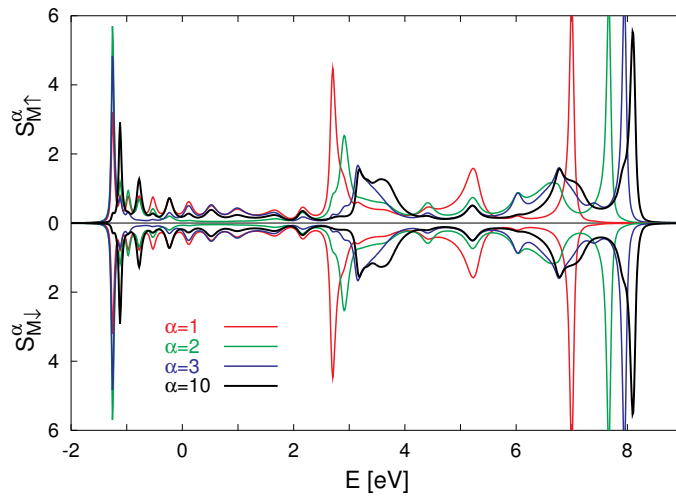


Abbildung B.16: Vergrößerte Darstellung der vierten Spalte  $\mathbf{k} = \bar{\mathbf{M}}$  von Abbildung 5.29.



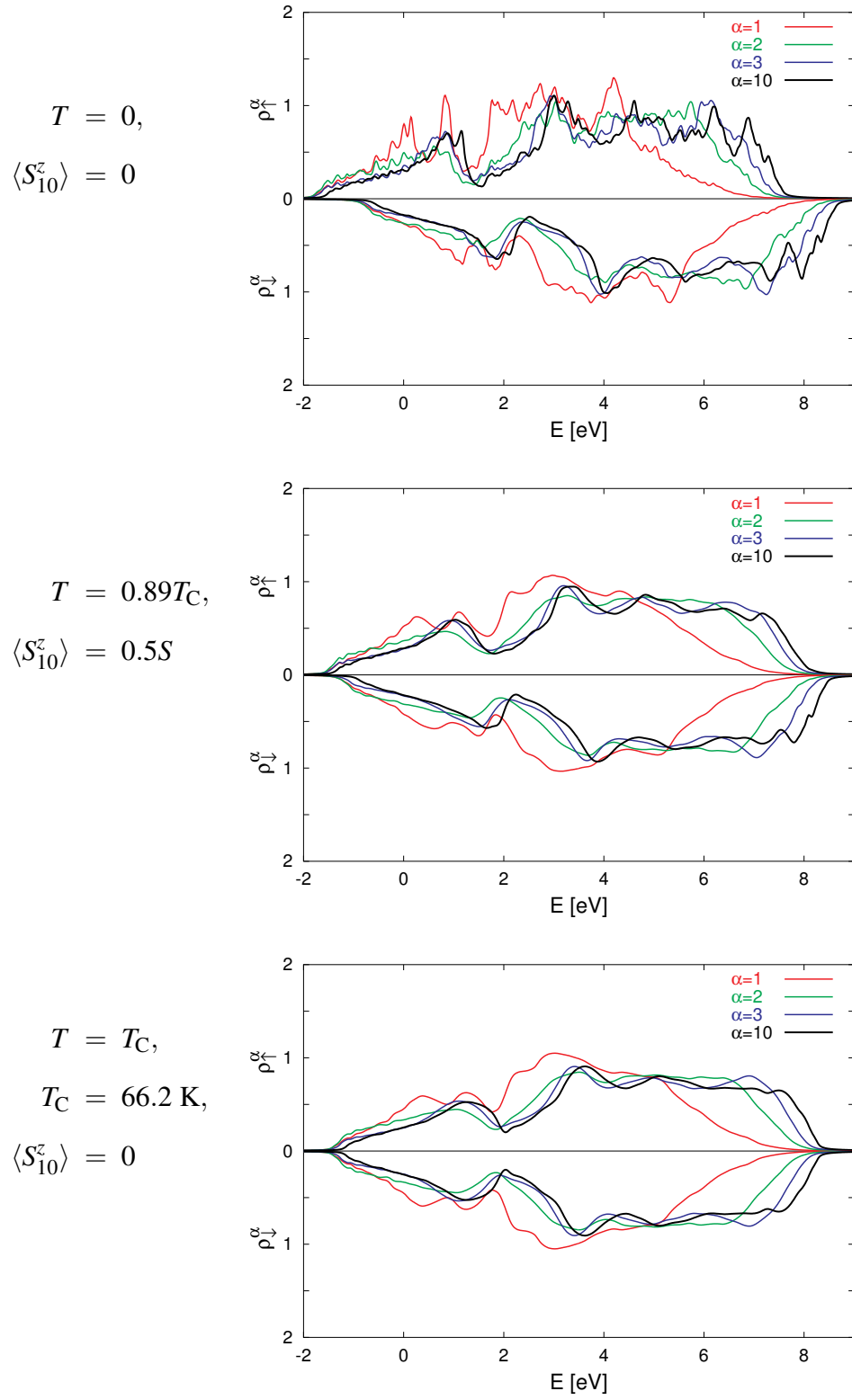


Abbildung B.17: Vergrößerte Darstellung der LQDOS-Spalte von Abbildung 5.29.

# Literaturverzeichnis

- [1] *IBM Research News*.  
[http://www.research.ibm.com/resources/news/20001207\\_mramimages.shtml](http://www.research.ibm.com/resources/news/20001207_mramimages.shtml), 12 2000  
viii, 2
- [2] SCHILLER, R. ; NOLTING, W.: The temperature dependent bandstructure of a ferromagnetic semiconductor film. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 462 xi, 47, 50, 74, 75, 76
- [3] STACHOW-WÓJCIK, A. ; STORY, T. ; DOBROWOLSKI, W. ; ARCISZEWSKA, M. ; GAŁĄZKA, R. R. ; KREIJVELD, M. W. ; SWÜSTE, C. H. W. ; SWAGTEN, H. J. M. ; JONGE, W. J. M. ; TWARDOWSKI, A. T. ; SIPATOV, A. Y.: Ferromagnetic transition in EuS-PbS multilayers. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Nr. 22, S. 15220 xiii, 4, 99, 100, 121
- [4] KRENN, H. ; GRANITZER, P.: Magnetische Halbleiter. In: *Physik in unserer Zeit* 5 (2002), S. 218–225 1
- [5] GRÜNBERG, P. ; SCHREIBER, R. ; PANG, Y.: Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. In: *Phys. Rev. Lett.* 57 (1988), S. 2442–2445 1
- [6] FERT, A. ; GRÜNBERG, P. ; BARTHÉLÉMY, A. ; PETROFF, F. ; ZINN, W.: Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995), S. 1 1
- [7] BARNAS, J. ; FUŠ, A. ; CAMLEY, R.E. ; WALZ, U. ; GRÜNBERG, P. ; ZINN, W.: Layered magnetic structures: magnetoresistance due to antiparallel alignment. In: *Vacuum* 41 (1990), S. 1241 1
- [8] BARTHÉLÉMY, A. ; FERT, A. ; BAIBICH, M. N. ; HADJOU DJ, S. ; PETROFF, F. ; ETIENNE, P. ; CABANEL, R. ; LEQUIEN, S. ; DAU, F. Nguyen V. ; CREUZET, G.: Magnetic and transport properties of Fe/Cr superlattices (invited). In: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), Nr. 9, S. 5908–5913 1
- [9] LEVY, P. M. ; OUNADJELA, K. ; ZHANG, S. ; WANG, Y. ; SOMMERS, C. B. ; FERT, A.: Theory of magnetic superlattices: Interlayer exchange coupling and magnetoresistance of transition metal structures (invited). In: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), Nr. 9, S. 5914–5919 1

- [10] WOLF, S. A. ; AWSCHALOM, D. D. ; BUHRMAN, R. A. ; DAUGHTON, J. M. ; MOLNÁR, S. von ; ROUKES, M. L. ; CHTCHELKANOVA, A. Y. ; TREGER, D. M.: Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. In: *Science* 294 (2001), Nr. 5546, S. 1488–1495 2
- [11] ZIESE, M. ; THORNTON, J.: *Spin Electronics*. Berlin und Heidelberg : Springer Verlag, 2001 2
- [12] NEY, A. ; PAMPUCH, C. ; KOCH, R. ; PLOOG, K. H.: Magnetic RAM: more than a memory. In: *Nature* 425 (2003), S. 485–487 2
- [13] KIM, Taewan ; KIMB, Young K. ; PARKA, Wanjun: Technological issues for high-density MRAM development. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 282 (2004), S. 232–236 2
- [14] SAMANT, S.S.P.: Magnetic tunnel junctions-principles and applications. In: *Vacuum* 74 (2004), Nr. 3-4, S. 705–709 2
- [15] JULLIÈRE, M.: Tunneling between ferromagnetic films. In: *Phys. Lett. A* 54 (1975), Nr. 3, S. 225–226 3
- [16] MOODERA, J. S. ; KINDER, L. R. ; WONG, T. M. ; MESERVEY, R.: Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 3273–3276 3
- [17] HAN, Xiu-Feng ; DAIBOU, Tadaomi ; KAMIJO, Makoto ; YAOITA, Kazuya ; KUBOTA, Hitoshi ; ANDO, Yasuo ; MIYAZAKI, Terunobu: High-Magnetoresistance Tunnel Junctions Using Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> Ferromagnetic Electrodes. In: *Jap. J. Appl. Phys.* 39 (2000), Nr. 5B, S. L439–L441 3
- [18] OHNO, H. ; CHIBA, D. ; MATSUKURA, F. ; OMIYA, T. ; ABE, E. ; DIETL, T. ; OHNO, Y. ; OHTANI, K.: Electric-field control of ferromagnetism. In: *Nature* 408 (2000), S. 944–946 3
- [19] OHNO, H.: Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. In: *Science* 281 (1998), S. 951–956 3
- [20] CHIBA, D. ; TAKAMURA, K. ; MATSUKURA, F. ; OHNO, H.: Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 3020–3022 3
- [21] DIETL, T.: Ferromagnetic semiconductors. In: *Semicond. Sci. Technol* 17 (2002), Nr. 4, S. 377–392 3
- [22] PENNY, T. ; SHAFER, M. ; MCGUIRE, T. R.: Insulator-Metal Transition and Long-Range Magnetic Order in EuO. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), S. 3669 3
- [23] TORRANCE, J. B. ; SHAFER, M. ; MCGUIRE, T. R.: Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO. In: *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972), S. 1168 3

- [24] SINJUKOW, P. ; NOLTING, W.: Metal-insulator transition in EuO. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 125107 3, 122
- [25] WACHTER, P.: Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe. In: GSCHNEIDNER, JR., K. A. (Hrsg.) ; EYRING, L. (Hrsg.): *Alloys and Intermetallics* Bd. 2. Amsterdam : Elsevier, 1991, Kapitel 19 3, 79
- [26] Kapitel 19. In: WACHTER, P.: *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth*. Bd. 1. North Holland : Amsterdam, 1979 3, 77, 79, 105, 121
- [27] NOLTING, W.: Rigorous results for electronic excitation spectrum of a ferromagnetic semiconductor. In: *J. Phys. C* 12 (1979), S. 3033 3, 40, 41, 43
- [28] BORSTEL, G. ; BORGIEL, W. ; NOLTING, W.: Quasiparticle band structure of ferromagnetic EuS. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), S. 5301 3, 104
- [29] NOLTING, W.: Pressure-volume relationship, quasiparticle density of states and hybridization gap of mixed valence EuO. In: *Z. Phys. B* 49 (1982), S. 87 3
- [30] BUSCH, G. ; JUNOD, J. ; WACHTER, P.: Optical absorption of ferro- and antiferromagnetic europium chalcogenides. In: *Phys. Lett.* 12 (1965), S. 11 3, 104
- [31] STEENEKEN, P. G. ; TJENG, L. H. ; ELFIMOV, I. ; SAWATZKY, G. A. ; GHIRINGHELLI, G. ; BROOKES, N. B. ; HUANG, D.-J.: Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 047201 3
- [32] STEENEKEN, P. G.: *New light on EuO thin films*, Groningen University, Diss., 2002. – <http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/p.g.steeneken/> 3
- [33] SCHILLER, R. ; NOLTING, W.: Prediction of a surface state and a related surface insulator-metal transition for the (100) surface of stoichiometric EuO. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 3847 4, 86, 94, 109, 114, 117, 121
- [34] STORY, T.: Semiconductor EuS-PbS ferromagnetic multilayers. In: *phys. stat. sol. (b)* 236 (2002), S. 310–317 4, 97, 100, 121
- [35] FARLE, M. ; BABERSCHKE, K. ; STETTER, U. ; ASPELMEIER, A. ; GERHARDTER, F.: Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 11571 4, 100, 121
- [36] CAPEHART, T. W. ; FISHER, M. E.: Susceptibility scaling functions for ferromagnetic Ising films. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5021–5038 4
- [37] TAMM, I.: Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. In: *Phys. Z. Sowjet.* 1 (1932), S. 733 4, 5, 9
- [38] FOWLER, R. H.: In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 141 (1933), S. 56 5
- [39] SOKOLOV, A. A.: In: *Z. Phys.* 89 (1934), S. 806 5

- [40] MAUE, A. W.: Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. In: *Z. Phys.* 94 (1935), S. 717 5
- [41] GOODWIN, E. T.: In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 35 (1939), S. 205 5
- [42] SHOCKLEY, W.: On the Surface States Associated with a Periodic Potential. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), S. 317 5
- [43] DAVISON, S. G. ; LEVINE, J. D.: Surface States. In: *Solid State Physics* 25 (1970), S. 1 5
- [44] DAVISON, S. G. ; STREŚLICKA, M.: *Basic Theory of Surface States*. Oxford : Clarendon press, 1992 5
- [45] HAYDOCK, R.: The recursive solution of the Schrödinger equation. In: EHRENREICH, H. (Hrsg.) ; SEITZ, F. (Hrsg.) ; TURNBULL, D. (Hrsg.): *Solid State Physics* Bd. 35. New York : Academic press, 1980, S. 237 6
- [46] MARADUDIN, A. A. ; MONTOLL, E. Q. ; P. IPATOVA, G. H. W. ; EHRENREICH, F. (Hrsg.): *Solid State Phys.* . New York : Academic Press N. Y., 1971 (Suppl. 3) 8
- [47] POLLMANN, J. ; TREUSCH, J. (Hrsg.): *Festkörperprobleme XX*. Braunschweig : Vieweg, 1980 8
- [48] TAYLOR, P. L.: *A quantum approach to the solid state*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1970 8
- [49] FOO, E-Ni ; THORPE, M. F.: Effective surface potential method for calculating surface states. In: *Surf. Sci.* 57 (1976), S. 323 8
- [50] KALSTEIN, David ; SOVEN, Paul: A Green's function theory of surface states. In: *Surf. Sci.* 26 (1971), S. 85 8
- [51] POTTHOFF, M. ; NOLTING, W.: Surface metal-insulator transition in the Hubbard model. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 2549 22, 114
- [52] SCHILLER, R. ; MÜLLER, W. ; NOLTING, W.: On the origin of surface states in a correlated local moment film. In: *Eur. Phys. J. B* 2 (1998), S. 249 22, 23, 24, 26, 47, 57
- [53] NOLTING, Wolfgang: *Grundkurs Theoretische Physik*. Bd. 7: *Viel-Teilchen-Theorie*. 5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003 32, 34, 40, 41, 43, 45
- [54] GASSER, W. ; HEINER, E. ; ELK, K.: *Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik*. 1. WILEY-VCH Verlag Berlin, 2001 32, 34
- [55] SCHILLER, R. ; MÜLLER, W. ; NOLTING, W.: Kondo lattice model: Application to the temperature-dependent electronic structure of EuO(100) films. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 134409 35, 96

- [56] NOLTING, W.: *Quantentheorie des Magnetismus, Teil 1. Grundlagen*. Stuttgart: Teubner, 1986 35
- [57] NOLTING, W.: *Quantentheorie des Magnetismus, Teil 2. Modelle*. Stuttgart: Teubner, 1986 35, 54, 79
- [58] RUDERMANN, M. A. ; KITTEL, C.: Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. In: *Phys. Rev.* 96 (1954), Nr. 1, S. 99–102 35
- [59] KASUYA, T.: A Theory of Metallic Ferro- and Antiferro-magnetism on Zener's Model. In: *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* 16 (1956), S. 45 35, 40
- [60] YOSIDA, K.: Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. In: *Phys. Rev.* 106 (1957), S. 893–898 35, 40
- [61] ZENER, C.: Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 440–444 35, 40
- [62] HEISENBERG, W.: Zur Theorie des Ferromagnetismus. In: *Z. Phys.* 49 (1928), S. 619 36
- [63] MATTIS, D. C.: *The Theory of Magnetism*. Harper Row, New York, (1965) 36
- [64] DYSON, F. J.: Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet. In: *Phys. Rev.* 102 ((1956)), S. 1244 36
- [65] DYSON, F. J.: General Theory of Spin-Wave Interactions. In: *Phys. Rev.* 102 ((1956)), S. 1217 36
- [66] ISING, E.: Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. In: *Z. Phys.* 31 (1925), S. 253–258 36
- [67] HUBBARD, J.: Electron correlations in narrow energy bands. In: *Proc. Roy. Soc.* A276 (1963), S. 238 37
- [68] HUBBARD, J.: Electron correlations in narrow energy bands II. In: *Proc. Roy. Soc.* A277 (1964), S. 237 37
- [69] HUBBARD, J.: Electron correlations in narrow energy bands III. In: *Proc. Roy. Soc.* A281 (1964), S. 401 37
- [70] STONER, E. C.: In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 169 (1939), S. 339 37
- [71] STONER, E. C.: In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 165 (1938), S. 372 37
- [72] STONER, E. C.: Temperature dependence of free electron specific heat. In: *Phil. Mag.* 21 (1936), Nr. 145 37
- [73] NOLTING, W.: Theory of Ferromagnetic Semiconductors. In: *phys. stat. sol. (b)* 96 (1979), S. 11 40, 41, 42, 43

- [74] SCHILLER, R. ; MÜLLER, W. ; NOLTING, W.: Electronic quasiparticle structure of a thin local-moment film. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 169 (1997), S. 39 47
- [75] MÜLLER, W. ; SCHILLER, R. ; NOLTING, W.: Understanding of surface states in a correlated electron system. In: *Eur. Phys. J. B* 16 (2000), Nr. 705 47, 127
- [76] SCHILLER, R.: *Correlation effects and temperature dependencies in thin ferromagnetic films - magnetism and electronic structure*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2000. – <http://dochoost.rz.hu-berlin.de/dissertationen/schiller-roland-2000-11-01/> 47, 80, 86, 90, 92, 96, 109
- [77] MERMIN, N. M. ; WAGNER, H.: Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. In: *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), S. 1133 48, 54, 96, 121
- [78] GELFERT, A. ; NOLTING, W.: Absence of a magnetic phase transition in Heisenberg, Hubbard, and Kondo-lattice (s-f) films. In: *phys. stat. sol. (b)* 217 (2000), S. 805 48
- [79] GELFERT, A. ; NOLTING, W.: The absence of finite-temperature phase transitions in low-dimensional many-body models: a survey and new results. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001), S. R505 48
- [80] SUKIENNICKI, A. ; WOJTCZAK, L.: Problem of existence of magnetic order for the Hubbard model of thin films. In: *Phys. Lett. A* 41 (1972), Nr. 37-38 48
- [81] NOLTING, W. ; REX, S. ; MATHI JAYA, S.: Magnetism and electronic structure of a local-moment ferromagnet. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997), S. 1301 48
- [82] SANTOS, C. ; NOLTING, W.: Ferromagnetism in the Kondo-lattice model. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 144419 48, 120, 122
- [83] SANTOS, C. ; NOLTING, W.: Erratum: Ferromagnetism in the Kondo-lattice model [Phys. Rev. B 65, 144419 (2002)]. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 019901(E) 48, 120, 122
- [84] NOLTING, W. ; MÜLLER, W. ; SANTOS, C.: Ferromagnetic Kondo-Lattice Model. In: *Journal of Physics A* 36 (2003), S. 9275 48
- [85] NOLTING, W. ; MATHI JAYA, S. ; REX, S.: Magnetic polaron in ferro- and antiferromagnetic semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 14455 52, 53, 120, 122, 130
- [86] BOGOLIUBOV, N. N. ; TYABLIKOV, S. V.: In: *Dokl. Akad. Nauk. USSR* 126 (1959), 53 S 54
- [87] TYABLIKOW, S. V.: *Quantentheoretische Methoden des Magnetismus*. Stuttgart: Teubner, 1969 54
- [88] LINES, M. E.: Sensitivity of Curie Temperature to Crystal-Field Anisotropy. I. Theory. In: *Phys. Rev.* 156 (1967), S. 534 55

- [89] SCHILLER, R. ; NOLTING, W.: Thickness dependent Curie temperatures of ferromagnetic Heisenberg films. In: *Solid State Commun.* 110 (1999), S. 121–55
- [90] CALLEN, H. B.: Green Function Theory of Ferromagnetism. In: *Phys. Rev.* 130 (1963), S. 890–55
- [91] SCHILLER, R. ; MÜLLER, W. ; NOLTING, W.: The temperature dependent behaviour of surface states in ferromagnetic semiconductors. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9589–57
- [92] DONATH, M. ; GUBANKA, B.: Spin-dependent unoccupied electronic states of thin Gd films on W(110). In: DONATH, M. (Hrsg.) ; DOWBWN, P. (Hrsg.) ; NOLTING, W. (Hrsg.): *Magnetism and Electronic Correlation in Local-Moment Systems: Rare Earth Elements and Compounds*. Singapore : World Scientific, 1998, S. 217–233 70, 120
- [93] DONATH, M. ; GUBANSKA, B. ; PASSEK, F.: Temperature-dependent spin polarization of magnetic surface state at Gd(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 5138 70, 120
- [94] BODE, M. ; GETZLAFF, M. ; PASCAL, R. ; HEINZE, S. ; WIESENDANGER, R.: Surface electronic structure of the Gd(0001): studies on the thickness and temperature dependence of the exchange splitting. In: DONATH, M. (Hrsg.) ; DOWBWN, P. (Hrsg.) ; NOLTING, W. (Hrsg.): *Magnetism and Electronic Correlation in Local-Moment Systems: Rare Earth Elements and Compounds*. Singapore : World Scientific, 1998, S. 235–70, 120
- [95] BODE, M. ; GETZLAFF, M. ; HEINZE, S. ; PASCAL, R. ; WIESENDANGER, R.: Magnetic exchange splitting of the Gd(0001) surface state studied by variable-temperature scanning tunneling spectroscopy. In: *Appl. Phys. A* 66 (1998), S. S121 70, 120
- [96] BODE, M. ; GETZLAFF, M. ; WIESENDANGER, R.: Spin-polarized vacuum tunneling into the exchange-split surface state of Gd(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 4256–70, 120
- [97] PASSELL, L. ; DIETRICH, O. W. ; ALS-NIELSEN, J.: Neutron scattering from the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS. I. The exchange interactions. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 4897–4907 79
- [98] ALS-NIELSEN, J. ; DIETRICH, O. W. ; PASSELL, L.: Neutron scattering from the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS. II. Static critical properties. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 4908–4922 79
- [99] DIETRICH, O. W. ; ALS-NIELSEN, J. ; PASSELL, L.: Neutron scattering from the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS. III. Spin dynamics of EuO. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 4923–4945 79



- [100] BOHN, H. G. ; ZINN, W. ; DORNER, B. ; KOLLMAR, A.: Neutron scattering study of spin waves and exchange interactions in ferromagnetic EuS. In: *Phys. Rev. B* 22 (1980), S. 5447–79
- [101] HOLTZBERG, F. ; MCGUIRE, T. R. ; METHFESSEL, S.: Rare Earth Compounds with Elements of Group VI (O, S, Se, Te). In: HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.) ; HELLWEGE, A. M. (Hrsg.): *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds* Bd. 4a. Berlin : Springer-Verlag, 1970, Kapitel 2.2 79
- [102] LUDQVIST, S. (Hrsg.) ; MARCH, N. H. (Hrsg.): *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. New York : Plenum Press, 1983 82
- [103] PHARISEAU, P (Hrsg.) ; TEMMERMAN, W. M. (Hrsg.): *The Electronic Structure of Complex Systems*. New York : Plenum Press, 1984 82
- [104] DREIZLER, R. M. (Hrsg.) ; PROVIDÊNCIA, J. de (Hrsg.): *Density Functional Methods in Physics*. New York : Plenum Press, 1985 82
- [105] DREIZLER, R. M. ; GROSS, E. K. U.: *Density Functional Theory*. Berlin : Springer, 1990 82
- [106] ESCHRIG, H.: *Teubner-Texte zur Physik*. Bd. 32: *The Fundamentals of Density Functional Theory*. Stuttgart : Teubner, 1996 82
- [107] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B 864–82, 83
- [108] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A 1133–82, 84
- [109] LIEB, E. H.: Density Functionals for Coulomb Systems. In: *Int. J. Quant. Chem.* XXIV (1983), S. 243–277 83
- [110] *Kapitel Density Functional Theory: Fundamentals and Applications*. In: KOHN, W.: *Highlights of Condensed Matter Theory*. Amsterdam : North-Holland, 1985, S. 1–15 83
- [111] HEDIN, L. ; LUNDQVIST, B. I.: Explicit Local Exchange and Correlation Potentials. In: *J. Phys. C* 4 (1971), S. 2064–2083 85
- [112] BARTH, U. von ; HEDIN, L.: A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case I. In: *J. Phys. C* 5 (1972), S. 1629–1642 85
- [113] WIGNER, E. P. ; SEITZ, F.: On the Constitution of Metallic Sodium. In: *Phys. Rev.* 43 (1933), S. 804–810 85
- [114] WIGNER, E. P. ; SEITZ, F.: On the Constitution of Metallic Sodium. II. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 509–524 85

- [115] SLATER, J. C.: Wave Functions in a Periodic Potential. In: *Phys. Rev.* 51 (1937), S. 846–851 85
- [116] KORRINGA, J.: On the calculation of the energy of a Bloch wave in a meta. In: *Physica* 13 (1947), S. 392–400 85
- [117] KOHN, W. ; ROSTOKER, N.: Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. In: *Phys. Rev.* 94 (1954), S. 1111–1120 85
- [118] BLOCH, F.: Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. In: *Z. Phys.* 52 (1928), S. 555 86
- [119] ANDERSEN, O. K.: Linear methods in band theory. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 3060–3083 86
- [120] WILLIAMS, A. R. ; KÜBLER, J. ; GELATT, JR., C. D.: Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations. In: *Phys. Rev. B* 19 (1979), S. 6094–6118 86
- [121] *Kapitel* Exact muffin-tin orbital theory. In: ANDERSEN, O. K. ; O., Jepsen ; G., Krier: *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*. Singapore : World Scientific, 1994 86
- [122] ANDERSEN, O. K. ; JEPSEN, O.: Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), S. 2571 86
- [123] SCHILLER, R. ; NOLTING, W.: Temperature-dependent bandstructure of bulk EuO. In: *Solid State Commun.* 118 (2001), S. 173 86
- [124] JANAK, J. T. ; WILLIAMS, A. R.: Giant internal magnetic pressure and compressibility anomalies. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 4199 90
- [125] POULSEN, U. K. ; KOLLER, J. ; ANDERSEN, O. K.: Magnetic and cohesive properties from canonical bands (for transition metals). In: *J. Phys. F* 6 (1976), S. L241 90
- [126] MEYER, D. ; SANTOS, C. ; NOLTING, W.: Quantum effects in the quasiparticle structure of the ferromagnetic Kondo lattice model. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001), S. 2531 90
- [127] STORY, T.: *private communication*. 2004 97, 100
- [128] IWATA, N. ; PINDORIA, G. ; MORISHITA, T. ; KOHN, K.: Preparation and Magnetic Properties of EuO Thin Films Epitaxially Grown on MgO and SrTiO<sub>3</sub> Substrates. In: *J. Phys. Soc. Japan* 69 (2000), Nr. 1, S. 230–236 97
- [129] WACHTER, P.: In: *Helv. phys. Acta* 37 (1964), 637 S 104
- [130] BATLOGG, B. ; KALDIS, E. ; SCHLEGEL, A. ; WACHTER, P.: Electronic structure of a mixed valence system: Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 3940 105, 121

- [131] POTTHOFF, M.: Metal-insulator transitions at surfaces. In: *Adv. Solid State Phys.* 42 (2002), S. 121 114
- [132] SANTOS, C. ; EYERT, V. ; NOLTING, W.: Ferromagnetism and temperature-dependent electronic structure of hcp gadolinium. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 214412 120, 122
- [133] HICKEL, T. ; SANTOS, C. ; NOLTING, W.: The projection-operator approach to the Kondo-lattice model. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004), S. e263 122
- [134] REX, S. ; EYERT, V. ; NOLTING, W.: Temperature-dependent quasiparticle band-structure of ferromagnetic Gadolinium. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999), S. 529 122
- [135] HILBERT, S.: *Der Einfluss von Unordnung auf den Magnetismus verünnter Spinsysteme*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2004. – <https://tfk.physik.hu-berlin.de/papers/file.php?sel=Hil04> 122
- [136] HILBERT, S. ; NOLTING, W.: Disorder in Diluted Spin Systems. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 165203 122
- [137] WAX, N. (Hrsg.): *Selected papers on noise and stochastic processes*. New York : Dover Publications, 1954, p.301 124
- [138] ECONOMOU, E. N.: *Solid-State Sciences*. Bd. 7: *Green's Functions in Quantum Physics*. 2. Berlin : Springer, 1990 128
- [139] SCHILLER, R.: *Das magnetische Polaron in dimensionsreduzierten Systemen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 1996 130



# Index

- APW, 85
- ASW, 86
- Defektmatrix, 7, 8
- Dichtefunktional-Theorie, 82
  - Hohenberg-Kohn-Theorem, 83
- Doppelzählungsproblem, 92, 102
- Greenfunktion, 32
  - „spin-flip“-, 44, 50
  - avancierte, 32
  - Bewegungsgleichung, 33
  - Hochenergieentwicklung, 35
  - Ising-, 44, 50
  - kausale, 32
  - Magnonen-, 54
  - retardierte, 32
- LAPW, 86
- LCAO, 86
- LDOS, 14
- LMTO, 86
- LQDOS, 114
- magnetisches Polaron, 43, 60
  - Definition, 46
  - Skizze, 46
- MCDA, 35, 52, 120
- Mermin-Wagner-Theorem, 47, 96, 121
- Modell, 32
  - df-, 38
  - Heisenberg, 36
  - Hubbard, 37
  - Ising, 36
  - Kondogitter, 38
    - antiferromagnetisches, 38
    - ferromagnetisches, 38
  - sf-, 38
  - in Filmen, 47
- Näherung
  - LDA, 84
- Näherung
  - „tight-binding“, 6, 22, 37, 56
  - RPA, 54
  - Tyablikow, 54
- Oberflächenzustände, 4
  - „image states“, 5
  - akustische, 11
  - EuO, 94, 109, 114
  - EuS, 94, 109, 111, 114
  - fcc(100), 28
  - halbunendliche Kette, 9
  - optische, 11
  - sc(100), 23
  - Shockley, 5
  - Tamm, 5, 9
  - Verhalten
    - „spin-mixing“-, 70
    - Stoner-, 70
- reduzierte Energie, 7, 9
- Spektraldichte, 34
  - Momente der . . . , 35
- Spin-Dichte-Formalismus, 85
- TB-LMTO, 86
- Zellular-Methode, 85



# Danksagung

Viele Freunde und Kollegen haben mich bei dieser Arbeit unterstützt. Insbesondere schulde ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Nolting Dank für die intensive fachliche Betreuung, die schon zur Zeit meines Physikstudiums an der Humboldt Universität begann und sich über die Diplomphase bis jetzt zur Promotion fortsetzte. Trotz seines strapazierten Terminkalenders fand er stets die Zeit zur fachlichen Diskussion und für aufmunternde Worte.

Meiner Frau Gudrun und meinem Sohn Christoph verdanke ich den zeitlichen und seelischen Freiraum, um mich intensiv meiner Forschung widmen zu können, anstatt schnell nach einem gut bezahlten Job suchen zu müssen. Nach langen Arbeitstagen war es vor allem ihnen zu verdanken, dass ich wieder auf andere Gedanken kam und neue Energie schöpfte um meine Studien und deren Niederschrift voranzutreiben. Oft wurden wir von Crista Wutge und auch von Ursula Müller unterstützt.

Was wäre ein Wissenschaftler ohne die kritischen und zugleich anregenden Diskussionen mit seinen Kollegen. Hier möchte ich besonders Herrn PD Dr. Volker Eyert und Herrn PD Dr. Michael Potthoff (Diskussion zum theoretischen Teil dieser Arbeit) und Herrn Dr. habil. Tomasz Story (Diskussionen über Experimente an EuS-Filmen), erwähnen.

Zahlreiche Familienmitglieder haben das Manuskript dieser Arbeit gelesen: Ursula Müller, Annegret Glitzky und Gudrun Gehrke. Ihnen danke ich für die kritische Durchsicht und die hilfreichen Anregungen. Ganz besonders freute ich mich über meinen Sohn Christoph, der vor allem in der Endphase der Arbeit viel auf mich verzichten musste und es sich mit seinen acht Jahren nicht nehmen ließ, mir als Korrekturleser der Einleitung zu helfen und dabei noch einige Fehler ausmerzte, den sein inzwischen betriebsblind gewordener Vater nicht mehr zu finden im Stande war.

Frau Marion Götsch, die gute Seele des Lehrstuhls Theoretische Festkörperphysik, nahm mir zahlreiche organisatorische Arbeiten ab, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Sie und alle Mitarbeiter am Lehrstuhl, auch die ehemaligen, sorgten stets für ein angenehmes und zugleich kreatives Arbeitsklima, wie man es sich besser kaum wünschen kann.

Carlos Santos und Tilman Hickel danke ich für die viele Gespräche über die Physik und darüber hinaus. John Hennig bin ich dankbar für die technische Hilfe bei der Literaturrecherche.

Herrn Prof. Dr. Redlich und Frau Albrecht vom Institut für Informatik danke ich für ihre kontinuierliche moralische Unterstützung und Motivation.

Schließlich, und nicht zuletzt, danke ich dem Sonderforschungsbereich 290, Metallische dünne Filme: Struktur, Magnetismus und elektronische Eigenschaften, für die Förderung meiner Arbeit und die gute Zusammenarbeit.

Berlin, kurz vor Weihnachten 2004

Wolf Müller





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Wolf Müller  
Geburtsdatum: 7. März 1970  
Geburtsort: Berlin  
Nationalität: deutsch



## Ausbildung

Jun. 88                      Abitur an der Spezialschule mathematisch-naturwissenschaftlicher Richtung „Heinrich-Hertz“ in Berlin (ausgezeichnet, Note: 1.0)  
Okt. 87 – Jun. 88      Besuch von Physik-Vorlesungen an der Humboldt-Universität zu Berlin während des Abiturs  
Okt. 89 – Jun. 95      Physikstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin  
Mai 92 – Sep. 93      Tutor am Institut für Mathematik  
Okt. 93 – Sep. 95      Tutor am Institut für Physik  
Jun. 95                      Diplom, Thema der Arbeit: „Zur Theorie optischer Phononen in Quantengrabenstrukturen“  
Jul. 95 – Aug. 95      Teilnahme an einem Experiment an IN1 am Institut Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich): „Inelastische Streuung von Neutronen an INVAR (Phononen)“; anschließendes Praktikum: „Visualisierung und Optimierung von Charakteristika des  $^3\text{He}$ -Filters an Messungen an IN20  
Sep. 95 –                      Promotionsstudent am Lehrstuhl Festkörpertheorie am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin  
Nov. 99 – Feb. 00      Gastwissenschaftler der NEC C&C Research Labs, Princeton, New Jersey, U.S.A.

## Sonstiges

Fremdsprachen:      Englisch: Hochschulgrundstufe  
                                    Französisch: Hochschulmittelstufe  
                                    Russisch: Hochschulmittelstufe

Berlin, den 15. Dezember 2004

## Veröffentlichungen

- MÜLLER, W. und W. NOLTING: *Ferromagnetic EuS films: Magnetic stability, electronic structure and magnetic surface states*. Phys. Rev. B, 69:155425, 2004.
- NOLTING, W., W. MÜLLER und C. SANTOS: *Ferromagnetic Kondo-Lattice Model*. Journal of Physics A, 36:9275, 2003.
- NOLTING, W., W. MÜLLER, C. SANTOS und P. SINJUKOW: *Local moment systems: magnetism and electronic correlations*. AIP Conference Proceedings, 695(196), 2003.
- MÜLLER, W. und W. NOLTING: *Temperature-dependent quasiparticle band structure of the ferromagnetic semiconductor EuS*. Phys. Rev. B, 66:085205, 2002.
- SCHILLER, R., W. MÜLLER und W. NOLTING: *Kondo lattice model: Application to the temperature-dependent electronic structure of EuO(100) films*. Phys. Rev. B, 64:134409, 2001.
- MÜLLER, W., R. SCHILLER und W. NOLTING: *Understanding of surface states in a correlated electron system*. Eur. Phys. J. B, 16(705), 2000.
- ALI, S., J.-P. REDLICH, S. WEINSTEIN, , W. MÜLLER und N. SIMONOVSKI: *The Wired/Wireless, Instant Access, Data, and Media Trial at IEEE NOMS 2000*. IEEE Communications, 38(12):150, 2000.
- SCHILLER, R., W. MÜLLER und W. NOLTING: *The temperature dependent behaviour of surface states in ferromagnetic semiconductors*. J. Phys.: Condens. Matter, 11:9589, 1999.
- SCHILLER, R., W. MÜLLER und W. NOLTING: *On the origin of surface states in a correlated local moment film*. Eur. Phys. J. B, 2:249, 1998.
- SCHILLER, R., W. MÜLLER und W. NOLTING: *Electronic quasiparticle structure of a thin local-moment film*. J. Magn. Magn. Mater., 169:39, 1997.

## Patente

- REDLICH, J.-P. und W. MUELLER: *Distributed Virtual Network Access System and Method*. Pending U.S. Patent Office Application, 2003
- REDLICH, J.-P., T. KUEHNEL und W. MUELLER: *Multi-ISP Controlled Access to IP Networks, Based on Third-Party Operated Untrusted Access Stations* . U.S. Patent Application 20020138635

Berlin, den 15. Dezember 2004

# Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfasst und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Berlin, den 15. Dezember 2004

.....  
Wolf Müller